N° d'ordre 316 Année 1963

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Albert BOUVIER

Licencié ès-Sciences
Ingénieur chimiste F.C.S.L.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA FLAMME CYANOGÈNE-OXYGÈNE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Juillet 1963 devant la Commission d'Examen

M.	J. JANIN	Président
MM.	R. GRANDMONTAGNE)	Examinateurs
	J. ROBIN)	

1963

N° d'ordre 316 Année 1963

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Albert BOUVIER

Licencié ès-Sciences
Ingénieur chimiste F.C.S.L.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA FLAMME CYANOGÈNE-OXYGÈNE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Juillet 1963 devant la Commission d'Examen

M.	J. JANIN	Président
MM.	R. GRANDMONTAGNE)	Examinateurs
	J. ROBIN)	

1963

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

U N I V E R S I T E D E L Y O N

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, EYRAUD Henri

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseur

M. MESNARD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique générale
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie industrielle
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Physiologie
TEICHNER	Electronique
PAVANS de CEUCATTY	Zoologie
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
MERLIN	Chimie analytique
FRAISSE	Mathématiques

Professeurs sans chaire

MM.	GAUME	Physique
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	DAVID Louis	Géologie générale
	GAUTHIER Jean	Chimie
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale

Maîtres de conférences

Mle	MAITROT	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	PERNET	Mathématiques
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
MM.	BERGEON	Physique C.S.U.
	MATHIEU	Mécanique des fluides
	LUBET	Physiologie
	EREEIA	Physique
	DESCOTES	Chimie organique
	PICARD	Mathématiques
	LEMOIGNE	Botanique

Maître de conférences adjoint

M.	PIERRON	Chimie

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Conseiller administratif

M. BURNET

A MES PARENTS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553208_0015

A MON MAITRE,

Monsieur le Professeur J. JANIN

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Spectroscopie de l'Institut de Physique Générale de l'Université de LYON. Je prie Monsieur le Professeur G. DEJARDIN, Directeur de l'Institut, d'accepter mes remerciements pour avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire.

Avant d'exposer les résultats de mon travail, je tiens à exprimer à mon Maître, le Professeur J. JANIN, mon respectueux attachement et ma profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé mes recherches.

Je remercie Monsieur le Professeur R. GRANDMONTAGNE et Monsieur J. ROBIN, Maître de Conférences à l'Institut National des Sciences Appliquées, d'avoir accepté de participer à mon Jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Madame GAUME qui a bien voulu s'intéresser à mon travail et m'a fait bénéficier de sa grande expérience dans le domaine des terres rares.

Je tiens à exprimer aussi ma reconnaissance à la Société d'Electrochimie, d'Electrométallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine et tout particulièrement à Monsieur LONG, Directeur des Services Centraux de la Recherche, et à Monsieur de LACHEISSERIE, Ingénieur de cette Société, pour l'aide matérielle grâce à laquelle ces recherches ont pu être entreprises et conduites à leur fin.

Puissent enfin tous mes camarades de laboratoire trouver ici l'expression de ma sincère amitié.

LA FLAMME CYANOGENE-OXYGENE

-:-:-

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'usage de la flamme comme source d'excitation est ancien; dès 1848 HERSCHELL (1) note la variation de la couleur de la flamme lorsque l'on y introduit différents sels et en 1860 KIRCHHOFF et BUNSEN (2) étudient le phénomène au moyen du spectroscope, en 1870 JANSEN (3) pose le principe de l'analyse spectrale quantitative et en 1873, CHAMPION, PELLET et GRENIER construisent le premier spectrophotomètre de flamme : le spectronatromètre (4).

Ce n'est qu'aux environs de 1910 que des chercheurs comme HARTLEY, WATTEVILLE, de GRAMONT enregistrent les premiers spectres des alcalins et des alcalino-terreux et de certains métaux : Cu, Ag, Ga, In, Tl, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pb, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Bi. Enfin, les travaux de GOUY et LUNDEGARTH permettent la réalisation d'un appareillage pratique pour la spectrophotométrie de flamme.

Depuis lors, l'emploi de la méthode s'est généralisé et de nombreux mélanges gazeux ont été utilisés. En plus des mélanges courants comme H_2-O_2 et C_2H_2-O_2, on trouve d'autres flammes qui présentent un intérêt particulier en raison de leur haute température : C_2N_2-O_2 ou O_3, H_2-ClO_3F, H_2-F_2, C_4N_2-O_2 ou O_3. Enfin, en dehors des flammes que nous venons de citer, il existe un certain nombre de sources d'énergie qui se présentent sous la forme de flammes mais ne proviennent pas d'une réaction de combustion : flamme de décomposition de l'ozone, de l'hydrogène atomique (torche de LANGMUIR), de plasma de haute fréquence (5).

La flamme comparée à l'arc ou à l'étincelle est une source extrêmement stable et le spectre excité par les flammes est relativement simple ce qui permet une étude rapide et précise aussi bien qualitative que quantitative d'un grand nombre d'éléments.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de l'émission des terres rares dans la flamme cyanogène-oxygène.

La flamme cyanogène-oxygène.

Connue depuis longtemps, cette flamme a fait l'objet de nombreuses études mais son application en spectranalyse est récente (1955) (6).

La combustion du cyanogène a lieu suivant la réaction :

$$C_2N_2 + O_2 \longrightarrow N_2 + 2\ CO$$

La détermination la plus récente de la chaleur de combustion donne : 126,68 Kcal/mole (5).

Les premiers examens spectroscopiques de cette flamme sont dus à LIEVING et DEWAR qui en 1880 et 1882 notent l'émission de CN (7). SMITHELLS et INGLE (8), SMITHELLS et DENT (9), REISS (10) puis PANNETIER (11) ont étudié en détail le spectre de la lumière émise dans les différentes régions de cette flamme.

La flamme cyanogène-oxygène comprend un cône très brillant blanc-violet et un panache peu lumineux constitué principalement par la flamme de diffusion de CO.

Le mécanisme de la combustion a été discuté par JAMES (12) et par PANNETIER (11).

Il semble admis que la réaction de dissociation

du cyanogène précède toute réaction d'oxydation et qu'elle détermine la vitesse de combustion et l'ordre de la réaction qui est deux, car la vitesse de réaction du radical CN avec O_2 est très grande.

JAMES propose la suite des réactions suivantes :

$$C_2N_2 \longrightarrow 2\ CN^{\bullet}$$

$$CN^{\bullet} + O_2 \longrightarrow NCO_2^{\bullet}$$

Le composé final $NCO_2^{\bullet}$ est un radical dont la réactivité en présence d'un radical cyanogène est considérable, d'où :

$$NCO_2^{\bullet} + CN \longrightarrow NC - O - O - CN$$

Ce dernier composé n'est pas stable, il se produit alors une dissociation symétrique : 2 N = CO et finalement une rupture de la liaison CN avec formation d'une molécule d'azote et d'oxyde de carbone.

L'étude spectrale des radicaux émis par la flamme et la variation de l'intensité de leur spectre ainsi que la présence de nouveaux radicaux, lorsque l'on ajoute des impuretés, ont conduit PANNETIER à admettre un mécanisme différent et à adopter la succession de réactions suivantes :

$$C_2N_2 \longrightarrow 2\ CN^{\bullet}$$

$$2\ CN^{\bullet} \longrightarrow 2\ C^{\bullet} + 2\ N$$

$$2\ CN^{\bullet} \longrightarrow C_2^{\bullet} + N_2$$

$$C_2^{\bullet} \longrightarrow 2\ C$$

$$C + O \longrightarrow CO$$

et il y aurait ensuite combustion de CO.

Ce mécanisme semble plus probable car l'on a observé le spectre du radical CN et les bandes de SWAN de C_2, alors que le spectre des composés intermédiaires proposés

par JAMES n'est pas visible; d'après cet auteur ceci proviendrait du fait que ces étapes sont extrêmement rapides.

En raison de sa température élevée, la flamme cyanogène-oxygène est une source présentant un grand intérêt en spectranalyse, aussi a-t-elle déjà fait l'objet d'applications spectrochimiques.

Une étude préliminaire sur ce sujet a été publiée en 1955 par BAKER et VALLEE (6). Depuis lors, VALLEE et ses collaborateurs (13) d'une part, GILBERT (14) d'autre part, ont étendu le domaine d'application de cette nouvelle source. Une liste des limites de détection dans laquelle figure un très grand nombre d'éléments a notamment été publiée par GILBERT. Les éléments étudiés excitables en concentrations microanalytiques sont les suivants : Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Tl, V, Zn. Nous remarquons que certains de ces éléments sont difficilement excitables dans les flammes ordinaires comme : Al, Sb, As, Be, Mo, Sn, V et Zn.

Préparation du cyanogène.

Nous avons préparé le cyanogène par deux méthodes différentes :

1°/ Préparation par voie humide.

On fait agir le sulfate de cuivre en solution aqueuse sur une solution de cyanure de potassium (15) :

$$2\ SO_4Cu + 4\ KCN \longrightarrow (CN)_2 + 2\ Cu(CN) + 2\ SO_4K_2$$

Le rendement après plusieurs opérations s'est révélé être seulement de l'ordre de 25 %. Il est possible que cette faible valeur soit due à une polymérisation partielle du cyanogène formé. Mais comme il n'a pu être accrû nous avons été amené à choisir par la suite un procédé de préparation en phase gazeuse.

2°/ Préparation en phase gazeuse.

La méthode consiste à oxyder l'acide cyanhydrique

par le chlore à chaud (16). La réaction a lieu avec un rendement convenable sans formation appréciable d'autres polymères, le seul sous-produit décelé par l'analyse infra-rouge est le chlorure de cyanogène. Outre cette impureté, on trouve également des traces d'acide cyanhydrique et de l'anhydride carbonique. La réaction est la suivante :

$$2\ HCN + Cl_2 \longrightarrow 2\ HCl + C_2N_2$$

La production du cyanogène par ce procédé peut être décomposée en deux stades :

$$HCN + Cl_2 \longrightarrow CNCl + HCl$$

$$HCN + CNCl \longrightarrow C_2N_2 + HCl$$

La première réaction explique donc la présence de chlorure de cyanogène dans les produits formés. Le rendement est variable et semble très influencé par l'état du catalyseur, d'autre part l'augmentation de la température a un effet favorable sur celui-ci.

PREMIERE PARTIE

-ᵕ-ᵒ-ᵒ-

TEMPERATURE DE LA FLAMME CYANOGENE-OXYGENE

TEMPERATURE DE LA FLAMME

CYANOGENE-OXYGENE

Introduction

La température de la flamme cyanogène-oxygène est une des plus élevée obtenue en chimie.

REISS (10) avait trouvé par le calcul 4740°K alors que THOMAS, GAYDON et BREWER (17) obtiennent 4850 ± 30°K comme température théorique et expérimentalement une température de vibration de 4800° ± 200°K.

WILSON (18) utilisant la méthode du renversement des raies avec comme source auxiliaire le soleil, puis CONWAY, WILSON et GROSSE (19) trouvent 4640° ± 150°K. Sous une pression de 10 atmosphères STRENG et GROSSE (20) et CONWAY et GROSSE (21) obtiennent des valeurs voisines de 5000°K. Enfin, des essais (20) faits en remplaçant l'oxygène par l'ozone donnent 5208°K à la pression atmosphérique et 5506°K sous 10 atmosphères.

Cette haute température est due au fait que les produits de la réaction fortement exothermique de combustion sont extrêmement stables, car c'est l'intervention de la dissociation des produits formés dans la combustion qui limite en général la température d'une flamme.

Nous avons calculé théoriquement la température de la flamme pour divers mélanges et mesuré expérimentalement sa température de rotation au moyen des bandes émises par différents radicaux.

CHAPITRE I

CALCUL DE LA TEMPERATURE DE LA FLAMME

Réactions d'équilibre intervenant dans la flamme.

Nous pouvons considérer le dard d'une flamme comme un mélange de radicaux libres et de composés gazeux en équilibre à une certaine température. Les différents équilibres que l'on peut envisager sont régis par les constantes classiques qu'il est donc indispensable de connaître lorsque l'on entreprend un calcul de température.

Connaissant par ailleurs les enthalpies des produits de la réaction et la chaleur de formation des composantes et des produits de la réaction, il est alors facile de déterminer la température exacte qui nous donne un bilan thermique nul.

Dans le cas de la flamme cyanogène-oxygène, nous devons envisager les équilibres suivants :

(1) $N_2 \rightleftharpoons 2\,N$ $\qquad K_1 = \dfrac{(PN)^2}{PN_2}$

(2) $CN \rightleftharpoons Cg + N$ $\qquad K_2 = \dfrac{(PCg).(PN)}{PCN}$

(3) $CO \rightleftharpoons Cg + O$ $\qquad K_3 = \dfrac{(PCg).(PO)}{PCO}$

(4) $O_2 \rightleftharpoons 2\,O$ $\qquad K_4 = \dfrac{(PO)^2}{PO_2}$

(5) $\frac{1}{2}\,O_2 + \frac{1}{2}\,N_2 \rightleftharpoons NO$ $\qquad K_5 = \dfrac{PNO}{(PO_2)^{1/2}.(PN_2)^{1/2}}$

(6) $\frac{1}{2}\,C_2N_2 \rightleftharpoons CN$ $\qquad K_6 = \dfrac{PCN}{(PC_2N_2)^{1/2}}$

(7) $CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}\,O_2$ $\qquad K_7 = \dfrac{(PCO).(PO_2)^{1/2}}{PCO_2}$

Si la flamme cyanogène-oxygène brûle dans une atmosphère neutre, il faut également tenir compte de la courbe de tension de vapeur du carbone qui se dépose en partie sous forme de graphite.

(8) $Cgr \rightleftharpoons Cg$

Enfin, quand on introduit dans la flamme des corps hydrogénés, l'on doit ajouter aux réactions d'équilibre précédentes celles qui font intervenir l'hydrogène, c'est-à-dire:

(9) $\frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons H$ $\qquad K_9 = \frac{PH}{PH_2^{1/2}}$

(10) $H_2O \rightleftharpoons OH + \frac{1}{2} H_2$ $\qquad K_{10} = \frac{POH.PH_2^{1/2}}{POH_2}$

(11) $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2} O_2$ $\qquad K_{11} = \frac{PH_2.PO_2^{1/2}}{POH_2}$

(12) $CH \rightleftharpoons Cg + H$ $\qquad K_{12} = \frac{PCg.PH}{PCH}$

(13) $NH \rightleftharpoons N + H$ $\qquad K_{13} = \frac{PN.PH}{PNH}$

Détermination des constantes d'équilibre, des enthalpies et des chaleurs de formation.

I - Calcul des constantes d'équilibre.

A - Les constantes d'équilibre des réactions (4), (5), (6), (7) et (8) se trouvent dans la littérature (22), d'autre part la constante K_3 de l'équation (3) peut se déterminer à partir d'autres constantes connues :

$CO \rightleftharpoons Cgr + \frac{1}{2} O_2$ $\qquad K'_3$

$Cgr \rightleftharpoons Cg$ $\qquad K_8$

$O_2 \rightleftharpoons 2\,O$ $\qquad K_4$

$$K_3 = K'_3 \cdot K_8 \cdot K_4^{1/2}$$

La constante d'équilibre K_1 a été en général déterminée avec une valeur erronée de l'énergie de dissociation de de l'azote : 7,38 eV au lieu de 9,762 eV. Nous avons donc calculé la constante K_1 à partir de cette dernière valeur de l'énergie de dissociation de l'azote qui est admise actuellement, en utilisant l'expression thermodynamique suivante :

$$- R \log K = \frac{\Delta E_o^o}{T} + \frac{\Delta(F^o - E_o^o)}{T}$$

où $\Delta E_o^o = 9,762$ eV $= 225,1$ Kcal.

Les expressions de l'énergie libre $\frac{F^o - E_o^o}{T}$ de l'azote atomique et moléculaire sont données dans la littérature (23).

B - Nous avons entrepris une étude complète de la dissociation des radicaux CN, CH et NH en calculant tout d'abord leur énergie libre puis leur constante de dissociation.

1- Principe de la méthode (24) (25).

D'après la loi de distribution de MAXWELL-BOLTZMANN, le nombre total d'atomes ou de molécules est proportionnel à la fonction de partition :

$$Q = \sum g_n \, e^{-\frac{E}{kT}}$$

où g_n est le poids statistique et E l'énergie totale d'une molécule qui peut être considérée comme la somme des énergies partielles de translation et interne. En considérant ces énergies comme indépendantes les unes des autres, E s'écrit :

$$E = E_{tr} + E_{int}$$

le poids statistique est :

$$g = g_{tr} \cdot g_{int}$$

L'énergie interne est elle-même la somme des énergies de rotation, de vibration et électronique et le poids statistique interne est le produit des poids statistiques de vibration, de rotation et électronique.

$$g_{int} = g_v \cdot g_r \cdot g_e$$

a) Fonction de partition de translation.

D'après la mécanique statistique, la fonction de translation a pour valeur :

$$Qtr = V. \left(\frac{2\pi m\ kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

V : volume considéré
m : masse de l'atome ou de la molécule
k : constante de Boltzmann
h : constante de Planck
T : température absolue

b) Fonction de partition de vibration.
Cette fonction est de la forme classique :

$$Q_v = \sum_v g_v \exp - Go(v_1, v_2 \ldots)\ hc/KT$$

où $Go(v_1, v_2 \ldots)$ représente l'énergie de vibration en prenant comme origine celle du niveau de vibration le plus bas.

Si on néglige l'anharmonicité des vibrations, on peut écrire :

$$Go(v_1, v_2 \ldots) = \omega_i\ v_i$$

Dans le cas d'une molécule n'ayant qu'un mode de vibration :

$$Q_{v\ harm} = \sum_{v_i} e^{-\frac{\omega 1\ vhc}{kT}}$$

$$= \left(1 - \exp^{-\frac{\omega\ 1\ hc}{kT}}\right)^{-1}$$

c) Fonction de partition de rotation.

L'énergie de rotation est donnée en bonne approximation par la formule :

$$F(J) = BJ(J + 1)$$

et la fonction de partition est :

$$Q_r = \sum_J (2J + 1)\, e^{-BJ(J+1)hc/kT}$$

Pour les températures qui ne sont pas trop basses, on obtient :

$$Q_r = \frac{kT}{hcB}$$

d) Fonction de partition électronique.

Cette fonction est également de la forme classique de Boltzmann :

$$Q_e = \sum g_m \quad e^{-\frac{Ee}{kT}}$$

Le niveau fondamental étant pris comme niveau d'énergie Eo = 0, on a :

$$Q_e = g_o + g_1 \exp^{-\frac{E1}{kT}} + \ldots$$

C'est seulement pour les hautes températures que les niveaux autres que le niveau électronique fondamental interviennent. On considère que cette influence n'est importante que si :

$$T \geqslant \frac{1}{4} \Theta_E$$

où Θ_E (température électronique) est définie par l'expression :

$$\Theta_E = \frac{Tehc}{k}$$

Te étant le terme électronique.

e) Calcul de l'énergie libre.

L'énergie libre F^o est donnée par :

$$F^o = E_o^o + RT \log N - RT \log Q$$

N : nombre d'Avogadro
E_o^o : énergie au zéro degré absolu
Q : produit des fonctions de partition

Cette fonction se transforme de la manière suivante en remplaçant les constantes numériques par leur valeur,(26):

$$- \frac{F^o - E_o^o}{T} = 2,2877_4(2\log Q_{int} + 5\log T + 3\log M) - 7,2836_2$$

f) Calcul de la constante de dissociation.

Des considérations thermodynamiques conduisent à écrire pour un équilibre chimique :

$$- R \log K = \frac{\Delta F}{T} = \frac{\Delta E_o^o}{T} + \Delta\left(\frac{F^o - E_o^o}{T}\right)$$

Ainsi la connaissance de l'énergie moléculaire totale à la température 0°K nous permet de déduire la constante de dissociation pour différentes températures si les fonctions $F^o - E_o^o$ sont connues.

2- Calcul des fonctions de partition et de l'énergie libre du radical CN.

1) Etude du niveau fondamental.

Le niveau fondamental de CN est un état $^2\Sigma$ donc :

$$Q_E = 2 \exp^{-\frac{Eo.hc}{kT}} = 2$$

D'autre part :

$$\omega_o = \omega_e - \omega_e x_e = 2055,661 \text{ cm}^{-1}$$

et en regardant Bv comme constant :

$$Bv = Bo = Be - \frac{\alpha e}{2} = 1,8904 \text{ cm}^{-1}$$

La valeur des fonctions de partition de vibration, de rotation et totale pour différentes températures a été calculée dans le tableau 1.

Tableau 1

T°K	Q_r	Q_v	Q total
1000	367,68	1,0548	775,66
1500	551,52	1,1617	1281,40
2000	735,36	1,3107	1927,67
2500	919,20	1,4416	2621,24
3000	1103,04	1,5952	3519,14
3500	1286,88	1,7530	4511,80
4000	1470,72	1,9135	5628,45
4500	1654,56	2,0758	6869,07
5000	1838,40	2,2396	8234,56

2) Pour des températures supérieures à 3000°K, nous avons fait intervenir le niveau $^2\Pi$, bien que son influence soit très faible pour les températures que nous considérons. La température électronique de cet état étant Θ = 13297°K, nous avons calculé les différentes fonctions de l'état $^2\Pi$ à partir de 2500°K (tableau 2). On peut écrire :

$$Q_E = 4 \exp^{-\frac{13297}{T}}$$

en tenant compte de la dégénérescence Λ.
Les constantes moléculaires sont :

$$Bo = 1,7078 \text{ cm}^{-1}$$
$$\text{et } \omega o = 1.801,55 \text{ cm}^{-1}$$

Tableau 2

T° K	Q_E	Qr	Q_v	Q total
2500	0,01956	1017,43	1,5470	30,79
3000	0,04755	1220,91	1,7285	100,28
3500	0,08956	1424,40	1,9114	243,83
4000	0,14401	1627,88	2,0968	491,52
4500	0,20834	1831,37	2,2838	871,36
5000	0,27996	2034,85	2,4720	1408,24

Pour les températures considérées, il n'est pas nécessaire de faire intervenir l'état $B^2\Sigma$ dont la température électronique est 37.051°K. Il ne faut donc tenir compte que des états $X^2\Sigma$ et $A^2\Pi$ et faire la somme des fonctions de partition totales pour ces deux niveaux; il sera alors facile de déduire de la valeur obtenue l'expression de l'énergie libre de CN et les constantes d'équilibre des équations :

(2) $CN \rightleftarrows Cg + N$ K_2

(2') $CN \rightleftarrows Cg + \frac{1}{2} N_2$ K'_2

en connaissant les énergies libres de Cg, N et N_2 (23).

Pour l'équation (2') $\Delta E_o^o = 58,2$ Kcal/mole et pour l'équation (2) $\Delta E_o^o = 173$ Kcal/mole (27).

Les valeurs du rapport $-\frac{F^o - E_o^o}{T}$ et des constantes K_2 et K'_2 figurent dans le tableau 3.

Tableau 3

T°K	$-\frac{F^o - E_o^o}{T}$	K'_2	K_2
1000	50,010	$9,02\ 10^{-11}$	$9,0\ 10^{-33}$
1500	52,978	$1,35\ 10^{-6}$	$4,6\ 10^{-20}$
2000	55,217	$3,41\ 10^{-4}$	$1,7\ 10^{-13}$
2500	56,981	$7,16\ 10^{-3}$	$1,3\ 10^{-9}$
3000	58,484	$5,43\ 10^{-2}$	$5,1\ 10^{-7}$
3500	59,793	$2,30\ 10^{-1}$	$3,6\ 10^{-5}$
4000	60,957	$6,76\ 10^{-1}$	$8,9\ 10^{-4}$
4500	62,007	1,48	$1,04\ 10^{-2}$
5000	62,968	3,58	$7,5\ 10^{-2}$

3- Etude de NH

1) Etude du niveau fondamental

Le niveau fondamental de NH est un niveau $^3\Sigma$ donc $Q_E = 3$, d'autre part :

$$\omega e = 3300 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_v = 16,65 - 0,32 = 16,33 \text{ cm}^{-1}$$

Les valeurs des fonctions de partition sont rassemblées dans le tableau 4.

Tableau 4

T°K	Q_r	Q_v	Q_{total}
1000	42,555	0,9913	126,56
1500	63,833	0,9578	183,42
2000	85,110	0,9070	231,58
2500	106,388	0,8504	271,42
3000	127,665	0,7946	304,33
3500	148,943	0,7426	331,82
4000	170,220	0,6949	354,86
4500	191,498	0,6518	374,46
5000	217,775	0,6133	391,49

2) Pour des températures supérieures à 2000°K, il faut tenir compte du niveau $^1\Delta$

$$(^1\Delta - {}^3\Sigma) = 9591 \text{ cm}^{-1} \quad (28)$$

$$Bo = 16,47 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega e = 3133 \text{ cm}^{-1}$$

$$Q_v = 2 \exp^{-\frac{h}{kT}}$$

Les [illegible] sont portés au tableau 5.

Tableau 5

T°K	½ Q_E	Q_r	Q_V	Q_{total}
1500	1,18 10^{-4}	63,291	0,9528	0,007
2000	1,0 10^{-3}	84,388	0,8987	0,76
2500	3,33 10^{-3}	105,485	0,8399	5,90
3000	0,01005	126,582	0,7828	19,92
3500	0,01939	147,679	0,7502	42,96
4000	0,03175	168,776	0,6818	73,06
4500	0,04656	189,873	0,6387	112,92
5000	0,06329	210,970	0,5999	160,20

Les autres états ayant des températures électroniques trop élevées n'interviennent pas.

Le tableau 6 donne l'énergie libre :

$$-\frac{F^o - E_o^o}{T} \text{ de NH}$$

et la constante d'équilibre de l'équation :

$$NH \rightleftharpoons N + H \ (\Delta E_o^o = 85 \text{ Kcal}) \quad (29)$$

Tableau 6

T°K	$-\frac{F^o - H_o^o}{T}$ Kcal/mole/°	K
1000	39,342	1,86 10^{-13}
1500	42,092	5,50 10^{-7}
2000	43,991	1,12 10^{-3}
2500	45,453	1,17 10^{-1}
3000	46,668	0,27
3500	47,722	2,69
4000	48,649	1,51 10^{+2}
4500	49,493	5,74 10^{+2}
5000	50,264	1,70 10^{+3}

4- Etude de CH.

Le niveau fondamental de CH est un état $^2\pi$, mais il existe un niveau voisin : $^4\Sigma$, dont il faut tenir compte dans les calculs.

Les tableaux 7 et 8 résument les résultats du calcul des fonctions de partition pour l'état $^2\pi$ et $^4\Sigma$ (30).

Pour l'état $^2\pi$ $Q_E = 4$ (compte tenu du dédoublement Λ).

Pour l'état $^4\Sigma$ $Q_E = 4 \exp^{-\frac{Ehc}{kT}}$

Les constantes moléculaires sont les suivantes :

	$T_o cm^{-1}$	ω_o cm^{-1}	B_o cm^{-1}
2π	0	2797	14,196
4Σ	806,8	3600	15,55

Tableau 7 (état $^2\pi$)

T°K	Q_r	Q_v	Q_{total}
1000	48,952	0,98214	192,31
1500	73,429	0,93168	273,65
2000	97,905	0,8683	340,04
2500	122,381	0,8001	391,67
3000	146,857	0,7386	433,87
3500	171,333	0,6835	468,42
4000	195,810	0,6345	496,97
4500	220,286	0,5912	520,93
5000	244,762	0,5529	541,32

Tableau 8 (état $^4\Sigma$)

T°K	Q_T	Q_V	$\frac{1}{4}\ Q_E$	Q total
1000	44,69	0,9944	0,3132	55,67
1500	67,04	0,9684	0,4589	119,17
2000	89,38	0,9250	0,5596	185,06
2500	111,73	0,8741	0,6384	249,30
3000	134,07	0,8222	0,6791	299,43
3500	156,42	0,7724	0,7175	346,75
4000	178,76	0,7261	0,7480	388,35
4500	201,11	0,6837	0,7726	424,93
5000	223,46	0,6451	0,7927	457,08

Le tableau 9 donne l'énergie libre de CH et la constante d'équilibre de la réaction de dissociation :

$$CH \rightleftharpoons C + H \qquad \Delta E_o^o = 80 \text{ Kcal} \qquad (29)$$

Tableau 9

T°K	$-\frac{F^o-E_o^o}{T}$ Kcal/mole/°	K
1000	45,631	1,7 10^{-13}
1500	48,562	2,0 10^{-7}
2000	50,566	2,5 10^{-4}
2500	52,071	2,03 10^{-2}
3000	53,245	4,11 10^{-1}
3500	54,222	4,78
4000	55,048	20,3
4500	55,764	76,2
5000	56,395	231,0

Le tableau 10 rassemble les valeurs des constantes de dissociation utilisées par la suite dans les calculs. (Pour la constante de dissociation de C_2N_2 voir référence 31).

Constantes de dissociations - Tableau 10

Temp. °K	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
$N_2 \rightleftarrows 2\,N$ $\Delta E_0^0 = 225,1$ Kc.	$8,3\ 10^{-44}$	$3,6\ 10^{-27}$	$8,0\ 10^{-19}$	$8,3\ 10^{-14}$	$1,9\ 10^{-10}$	$4,8\ 10^{-9}$	$3,1\ 10^{-6}$	$8,1\ 10^{-5}$	$1,1\ 10^{-3}$
$CN \rightleftarrows (C_g)+N$ $\Delta E_0^0 = 173,0$ Kc.	$9,0\ 10^{-33}$	$4,6\ 10^{-20}$	$1,7\ 10^{-13}$	$1,3\ 10^{-9}$	$5,1\ 10^{-7}$	$3,6\ 10^{-5}$	$8,9\ 10^{-4}$	$1,04\ 10^{-2}$	$7,5\ 10^{-2}$
$CO \rightleftarrows C_g+O$ $\Delta E_0^0 = 256,2$ Kc.				$3,12\ 10^{-16}$	$2,14\ 10^{-12}$	$1,15\ 10^{-9}$	$1,3\ 10^{-7}$	$5,5\ 10^{-6}$	$1,05\ 10^{-4}$
$O_2 \rightleftarrows 2\,O$ $\Delta E_0^0 = 117,172$ Kc	$3,6\ 10^{-20}$	$2,1\ 10^{-11}$	$5,4\ 10^{-7}$	$2,43\ 10^{-4}$	$1,44\ 10^{-2}$	0,268	2,4	13,33	52,4
$\frac{1}{2}\,O_2+\frac{1}{2}N_2 \rightleftarrows NO$ $\Delta E_0^0 = 21,477$ Kc	$8,55\ 10^{-5}$	$3,23\ 10^{-3}$	$1,98\ 10^{-2}$	$5,90\ 10^{-2}$	0,122	0,203	0,298	0,452	0,5035
$\frac{1}{2}\,C_2N_2 \rightleftarrows CN$	$4,15\ 10^{-9}$	$5,68\ 10^{-5}$	$6,32\ 10^{-3}$	$1,04\ 10^{-1}$	$6,68\ 10^{-1}$	2,50	7,77	14,73	
$CO_2 \rightleftarrows CO+\frac{1}{2}O_2$ $\Delta E_0^0 = 66,767$ Kc			$1,37\ 10^{-3}$	$3,77\ 10^{-2}$	0,335	1,56	5,00	12,05	24,40
$C_{gr} \rightleftarrows C_g$ $\Delta E_0^0 = 170,39$ Kc	$4,2\ 10^{-30}$	$1,15\ 10^{-17}$	$2,70\ 10^{-11}$	$1,42\ 10^{-6}$	$4,63\ 10^{-5}$	$2,75\ 10^{-3}$	$5,77\ 10^{-2}$		
$\frac{1}{2}\,H_2 \rightleftarrows H$ $\Delta E_0^0 = 103,24$ Kc			$1,62\ 10^{-3}$	$2,51\ 10^{-2}$	0,158	0,591	1,60	3,46	
$H_2O \rightleftarrows OH+\frac{1}{2}\,H_2$ $\Delta E_0^0 = 67,10$ Kc			$1,63\ 10^{-4}$	$5,23\ 10^{-3}$	$5,29\ 10^{-2}$	0,276	0,950	2,466	
$H_2O \rightleftarrows H_2+\frac{1}{2}\,O_2$ $\Delta E_0^0 = 57,107$ Kc			$2,85\ 10^{-4}$	$5,88\ 10^{-3}$	$4,45\ 10^{-2}$	0,189	0,562	1,422	
$CH \rightleftarrows C_g + H$ $\Delta E_0^0 = 90$ Kc	$1,7\ 10^{-13}$	$2,0\ 10^{-7}$	$2,5\ 10^{-4}$	$2,03\ 10^{-2}$	$4,11\ 10^{-1}$	4,78	20,3	76,2	23,1
$NH \rightleftarrows N + H$ $\Delta E_0^0 = 85$ Kc.	$1,86\ 10^{-13}$	$5,50\ 10^{-7}$	$1,12\ 10^{-3}$	$1,17\ 10^{-1}$	0,27	26,9	151	574	1700

II - Calcul des enthalpies.

Les enthalpies de tous les corps considérés dans les réactions sont donnés par la littérature (23) (31) à l'exception de celle du radical CN que nous avons calculée.

L'enthalpie H^o d'une molécule de gaz parfait est la somme de l'énergie totale E^o et de l'énergie externe $p\,v = RT$.

L'énergie interne E^o est la somme de l'énergie E_o^o à 0°K et des énergies correspondant aux différents degrés de liberté :

$$E^o = E_o^o + N \frac{\sum g_n \, \varepsilon_n \, e^{-\frac{\varepsilon_n}{KT}}}{Q}$$

$$\text{soit } E^o = E_o^o + \frac{RT^2 \, d(\log Q)}{dT}$$

Q : Fonction de partition totale
N : Nombre d'Avogadro

$$\text{donc } H^o = E_o^o + RT + RT^2 \frac{d(\log Q)}{dT}$$

or

$$Q = Q \text{ tr.} \; Q \text{ int}$$

$$H^o = E_o^o + 5/2 \, RT + RT^2 \, d\left(\frac{\log Q\text{int}}{dT}\right)$$

La fonction de partition interne de CN a été calculée précédemment.

$$Q \text{ int} = \frac{2kT}{hc}\left[\frac{1}{B1} \cdot \frac{1}{1-\exp^{-\frac{\omega_1 hc}{kT}}} + \frac{2}{B2} \cdot \frac{1}{1-\exp^{-\frac{\omega_2 hc}{kT}}} \cdot e^{-\frac{\Delta\nu^o hc}{kT}}\right]$$

Les constantes B_1 et ω_1 se rapportent à l'état $^2\Sigma$ et B_2 et ω_2 à l'état $^2\Pi$ et $\Delta\nu^o$ est l'écart entre les deux niveaux $^2\Pi$ et $^2\Sigma$.

La dérivée logarithmique de la fonction de partition interne est la suivante :

$$RT^2 \frac{d(\log Q\ \mathrm{int})}{dT} = RT + \frac{\dfrac{1}{B_1} \dfrac{\dfrac{\omega_1 hcR}{k} \cdot \exp - \dfrac{\omega_1 hc}{kT}}{\left[1 - \exp - \dfrac{\omega_1 hc}{kT}\right]^2} + \dfrac{2}{B_2} \dfrac{\dfrac{\omega_2 hcR}{k} \exp - \dfrac{\omega_2 hc}{kT} \exp - \dfrac{\Delta \nu^\circ hc}{kT}}{\left[1 - \exp - \dfrac{\omega_2 hc}{kT}\right]^2} + \dfrac{\dfrac{2\,\Delta \nu^\circ hcR}{k} \exp - \dfrac{\Delta \nu^\circ hc}{kT}}{B_2 \left[1 - \exp - \dfrac{\omega_2 hc}{kT}\right]}}{\dfrac{1}{B_1} \cdot \dfrac{1}{1 - \exp - \dfrac{\omega_1 hc}{kT}} + \dfrac{2}{B_2} \cdot \dfrac{1}{1 - \exp - \dfrac{\omega_2 hc}{kT}} \exp - \dfrac{\Delta \nu^\circ hc}{kT}}$$

Il est alors facile de déduire de cette expression les valeurs de $H^o - E_o^o$ en fonction de la température. On peut simplifier les calculs en admettant que :

$$B_1 = B_2$$

$$\omega_1 = \omega_2$$

$$Q_{int} = \frac{kT}{hcB} \cdot \frac{1}{1 - \exp^{-\frac{\omega hc}{kT}}} \cdot \left[2 + 4 \exp^{-\frac{\Delta \nu^\circ . hc}{kT}} \right]$$

$$\frac{d(\log Q_{int})}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{hc}{kT^2} \cdot \frac{\omega \exp^{-\frac{\omega hc}{kT}}}{1 - \exp^{-\frac{\omega hc}{kT}}} + \frac{\frac{4 \Delta \nu^\circ . hc}{kT^2} \exp^{-\frac{\Delta \nu^\circ . hc}{kT}}}{2 + 4 \exp^{-\frac{Ehc}{kT}}} \qquad (2)$$

Les résultats numériques obtenus à partir des formules (1) et (2) diffèrent de 0,5 %. Le tableau 11 donne les résultats obtenus en utilisant pour la dérivée l'expression complète (1) :

Tableau 11

T°K	$(H_o - E_o^o)$ Kcal/mole
1000	$7,27_3$
1500	$11,31_1$
2000	$15,56_0$
2500	$20,01_2$
3000	$24,74_0$
3500	$29,62_3$
4000	$34,56_4$
4500	$40,47_4$
5000	[illegible]

III - Chaleurs de formation.

Les chaleurs de formation des molécules et des radicaux considérés sont toutes données par la littérature (32) (33).

Calcul de la température.

Le principe de la méthode a été exposée par A.G. GAYDON et H.G. WOLFHARD (32). Il consiste à résoudre les équations suivantes : équations des équilibres, équations donnant les rapports entre les quantités de C, N et O entrant dans la réaction et équation obtenue en écrivant que la somme des pressions partielles est égale à l'unité, soit :

les équations des équilibres sont données par les expressions des constantes de la page 12.

$$n_C = PCO + PCN + 2PC_2N_2 + PCN + PCO_2$$

$$n_O = PO + 2\,PO_2 + PNO + PCO + 2\,PCO_2$$

$$n_N = PN + PCN + 2\,PN_2 + 2\,PC_2N_2 + PNO$$

$$P = 1 = PCO + PCO_2 + PN_2 + PN + PCN + PC_2N_2 + PO + PNO + PC + PO_2$$

Ce système d'équations peut se résoudre graphiquement pour une température donnée. Nous faisons tout d'abord une double hypothèse sur les pressions partielles qui nous permet de calculer chacune d'elles puis leur somme. Puis nous modifions cette hypothèse de départ jusqu'à ce que cette somme soit égale à l'unité et que le rapport des quantités de carbone et d'oxygène soit égal à la valeur fournie par la composition du mélange utilisé. Nous pouvons après avoir envisagé successivement plusieurs hypothèses et en utilisant une méthode graphique, déterminer l'équilibre gazeux à la température considérée. Nous tolérons dans le calcul une erreur de 2/1000 sur la pression totale et sur le rapport n_C/n_O.

Nous faisons ensuite le bilan thermique de la combustion d'une molécule de cyanogène pour des équilibres à différentes températures et par interpolation nous déterminons la valeur de la température pour laquelle le bilan est nul. Celle-ci correspondrait à la température de la flamme si aucune perte thermique n'intervenait et si l'énergie dissipée par radiation pouvait être regardée comme négligeable.

Nous envisagerons trois cas :

I - Excès d'oxygène.

Nous prenons comme hypothèses de départ une valeur donnée du rapport $\frac{PCO_2}{PCO}$ et de la pression partielle PN_2 et nous suivons le schéma :

$$\frac{P\,CO_2}{P\,CO}$$

$$\downarrow$$

$$P\,O_2 = \left(\frac{P\,CO_2}{P\,CO} \cdot K_7\right)^2 \longrightarrow$$

$$P\,N_2$$

$$\downarrow$$

$$PN = (K_1\,PN_2)^{1/2}$$

$$\downarrow$$

$$PO = (K_4 PO_2)^{1/2}$$

$$\downarrow$$

$$\rightarrow PNO = K_5 (PO_2)^{1/2} \cdot (P\,N_2)^{1/2}$$

$$\downarrow$$

$$nN = nC$$

$$\downarrow$$

$$PCN + 2\,PC_2N_2 + 2\,PN_2 + PN + PNO$$
$$= PCN + 2\,PC_2N_2 + PCO + PCO_2 + PC$$

$$\rightarrow PCO + PCO_2 = 2\,PN_2 + PN + PNO$$

$$\rightarrow PCO = \frac{2\,PN_2 + PN + PNO}{1 + \frac{PCO_2}{PCO}} \quad \text{et} \quad P\,CO_2 = \frac{\frac{PCO_2}{PCO}(2\,PN_2 + PN - PNO)}{1 + \frac{PCO_2}{PCO}}$$

Nous négligeons PCg dans le calcul puis à partir des valeurs de PO et PCO ainsi obtenues nous déduisons une valeur approchée de PCg donnée par :

$$PCg = K_3 \frac{PCO}{PC}$$

Pour PCN on a :

$$PCN = \frac{PCg.PN}{K_2}$$

<u>II - Mélange stoechiométrique et mélanges voisins.du mélange stoechiométrique (avec excès d'oxygène)</u>.

Nous adoptons alors comme base du calcul les valeurs des pressions PCN et PN_2. Le schéma ci-dessous résume l'ensemble des calculs effectués.

$$PC = \frac{K_2\, PCN}{PN} \longleftarrow PN = (K_1\, PN_2)^{1/2}$$

$$nC = nN$$

$$PO_2 + PC + PCO + PCN = PN + 2\,PN_2 + PNO + PCN + 2\,PC_2N_2$$

$$PCO = 2\,PN_2 + PN - PC + PNO$$

$$PO = \frac{K_3 PCO}{PC}$$

$$PO_2 = \frac{(PO)^2}{K_4} \longrightarrow PNO = K_5 (PO_2)^{1/2} (PN_2)^{1/2}$$

Nous avons tout d'abord négligé PNO dans le calcul de PCO et nous avons par la suite ajouté à PCO la valeur de PNO déduite de la dernière équation afin d'obtenir une valeur plus précise de PCO, mais nous n'avons pas calculé à nouveau PO et PO_2 qui étant faibles ne varient pas d'une manière sensible lorsqu'on a effectué cette correction, PC_2 et PC_2N_2 sont négligeables.

PCO_2 étant très faible dans ce cas, on le néglige dans le calcul intermédiaire et l'on cherche simplement une valeur approchée de cette pression à partir des valeurs de PO_2 et de PCO données par le calcul.

III - Mélange contenant un excès de cyanogène.

Il y a trois cas à considérer :

a/ Si l'on tient compte de la diffusion de l'air ambiant à l'intérieur de la flamme, le carbone est certainement brûlé en totalité et comme la température de la flamme est nettement plus basse, on voit aisément en considérant les constantes de réaction que les dissociations de l'azote et de l'oxyde de carbone sont très faibles, il suffit alors de considérer comme produit de la combustion l'azote et l'oxyde de carbone.

Pour un mélange contenant 55 % de cyanogène les dissociations sont déjà très faibles, la température est de 4200°K en tenant compte des différentes dissociations et elle est de 4300°K si on considère que les seuls produits de la combustion sont l'azote et l'oxyde de carbone. Pour les mélanges plus riches en cyanogène, la température s'abaisse et la différence entre les deux températures précédentes devient tout à fait négligeable.

b/ On peut considérer que la diffusion de l'air ambiant est telle que l'équilibre (7) est complètement déplacé du côté de CO_2, on obtient alors une température légèrement supérieure à celle donnée par a.

c/ Si l'on envisage une flamme dans laquelle aucune diffusion de l'air ambiant ne se produirait, le carbone se déposerait sous forme de graphite à partir d'une certaine concentration en cyanogène.

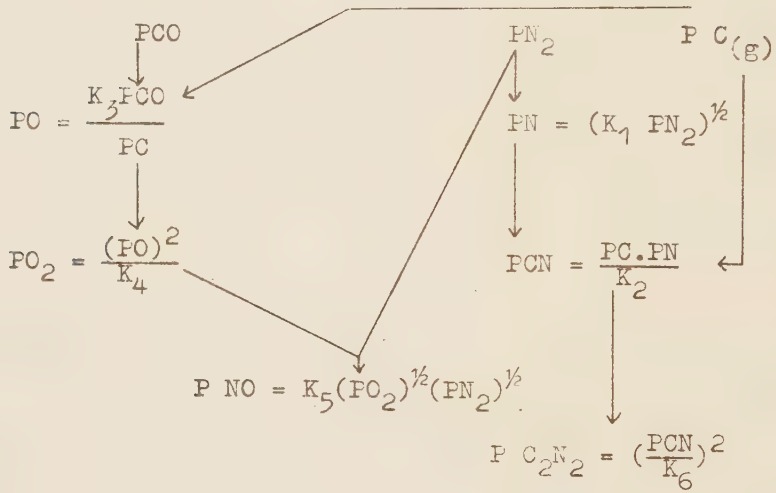
On connaît alors PCg et les hypothèses de départ à considérer sont ici PCO et PN_2. On calcule enfin la quantité de carbone graphite déposé au moyen de la relation :

$$nN = nC$$

d'où :

$$n\ Cgr = 2\ PN_2 + PN + PNO - PCO - PCO_2 - PCg$$

La marche du calcul est symbolisée par le schéma ci-dessous :



RESULTATS

Ils figurent dans les tableaux 12 à 16 et sur les graphiques 1 à 5.

I - Excès d'oxygène.

Tableau 12

% C_2N_2	35	42	47
T°K	3540	4130	4400
N_2	0,233	0,271	0,2985
N	10^{-5}	0,0018	0,0127
O_2	0,081	0,044	0,0006
O	0,160	0,076	0,0685
NO	0,0294	0,031	0,0057
CO	0,4220	0,555	0,6141
CO_2	0,083	0,021	0,0018
C	10^{-9}	10^{-6}	10^{-5}
CN	10^{-9}	4.10^{-6}	10^{-5}

II - Mélange stoechiométrique et mélange 55 %

Tableau 13

% C_2N_2	50	55
T°K	4830	4220
N_2	0,320	0,4595
N	0,013	0,003
O_2	0,0002	10^{-7}
O	0,009	0,0026
NO	0,0004	0,0002
CO	0,650	0,5353
CO_2	0,00045	0,0002
C	0,004	0,00024
CN	0,001	0,0002

III - Mélange contenant un excès de cyanogène.

a) Diffusion de l'air et combustion donnant de l'oxyde de carbone.

Tableau 14

% C_2N_2	67	80	100
T°K	3350	2850	2650
PCO	0,398	0,333	0,286
PN_2	0,602	0,666	0,714

b) Diffusion de l'air et combustion donnant de l'anhydride carbonique.

Tableau 15

% C_2N_2	67	80	100
T°K	3440	3165	2970
PCO_2	0,2214	0,200	0,1818
PN_2	0,7786	0,800	0,8182

c) sans diffusion de l'air : formation de carbone graphite.

Tableau 16

% C_2N_2	60	67	80
T	3800	3770	3720
PCN	$4,2\ 10^{-2}$	4.10^{-2}	$3,8\ .\ 10^{-2}$
PN_2	0,385	0,456	0,617
PN	$5,10^{-4}$	10^{-4}	10^{-4}
PC	$3,6.10^{-2}$	$3,3.10^{-2}$	$2,8\ .\ 10^{-2}$
PCO	0,540	0,469	0,318
PC_2N_2	6.10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
C_{gr}	0,234	0,400	0,880

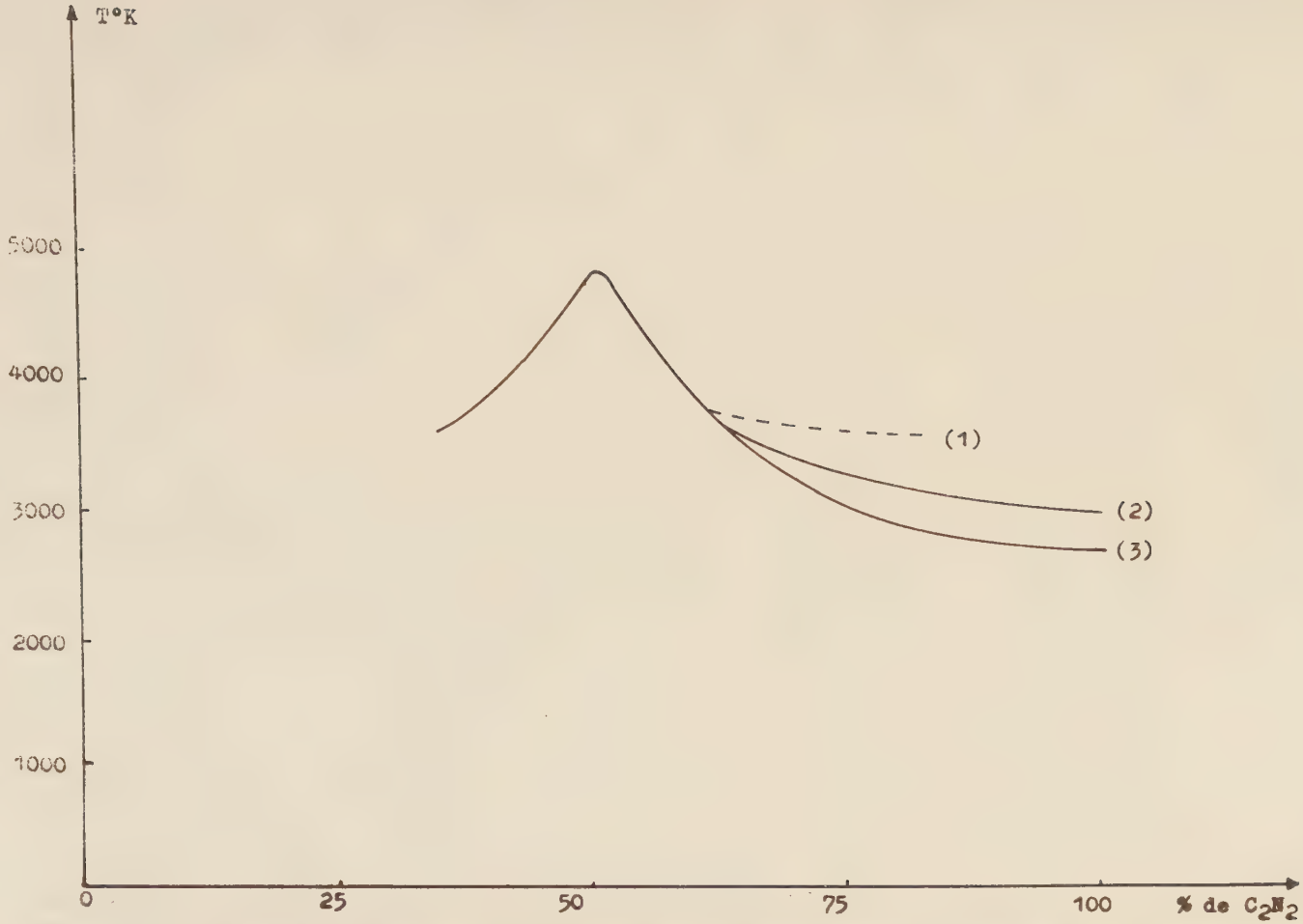


Figure 1 : La courbe (1) représente les variations de température en fonction de la concentration de cyanogène lorsque l'on ne considère pas la diffusion de l'air ambiant, dans les courbes (2) et (3) nous considérons une diffusion parfaite avec production de CO_2(courbe 2) ou de CO (courbe 3)

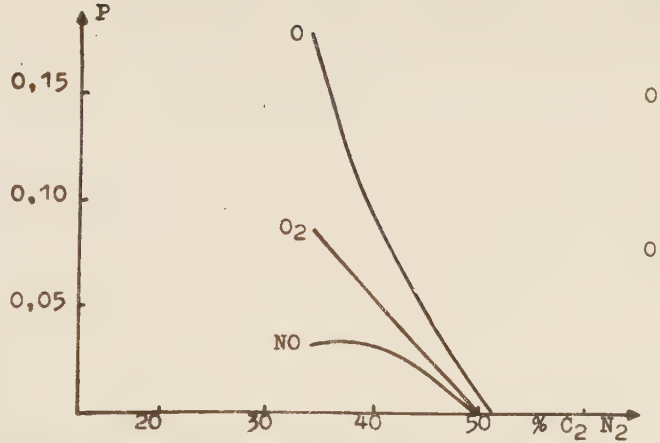


Fig.2 : pressions partielles de l'oxygène atomique et moléculaire et de l'oxyde azotique.

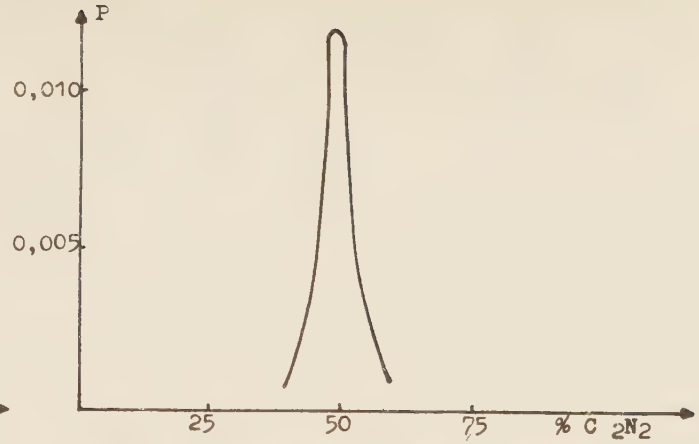


Fig.3 : pression partielle de l'azote.

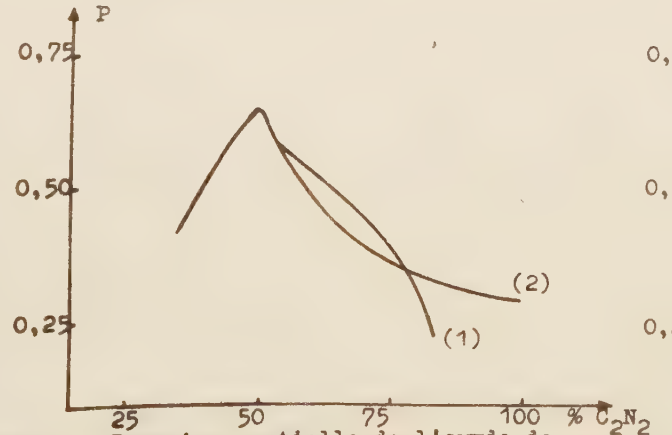


Fig.4 : Pression partielle de l'oxyde de carbone : (1) sans diffusion de l'air, (2) avec diffusion de l'air

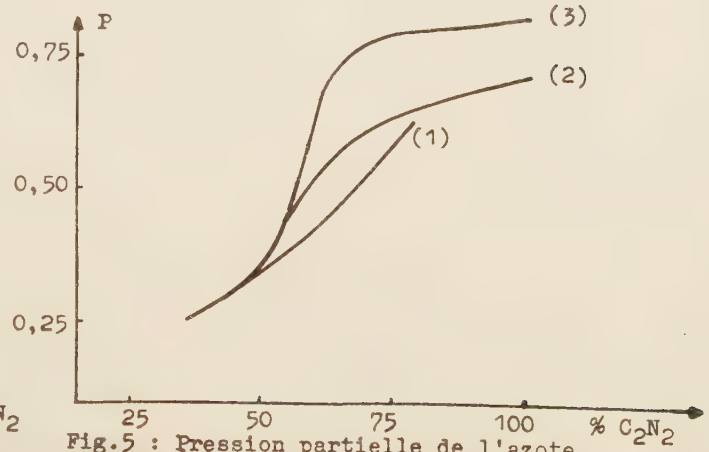


Fig.5 : Pression partielle de l'azote
(1) sans diffusion d'air
(2) avec diffusion et production de CO
(3) avec diffusion et production de CO_2

CHAPITRE II

PRINCIPE DE LA MESURE DES TEMPERATURES DE ROTATION

Méthode expérimentale.

Nous envoyons un mélange cyanogène-oxygène, dont nous contrôlons les débits respectifs au moyen de deux débitmètres à capillaire, dans un brûleur constitué par un tube d'acier inoxydable terminé par un capillaire de platine.

On étudie le spectre de la flamme au moyen d'un spectrographe à réseau concave SOFICA dont la dispersion est de 5 Å par mm. L'étude des densités est faite au microphotomètre enregistreur Chalonge.

Théorie.

Il est possible de déduire la température d'une flamme au moyen de l'étude de la répartition de l'intensité des raies de rotation d'un spectre de bande. L'étude doit être faite au moyen d'un spectrographe de grande dispersion.

L'intensité d'une raie de rotation d'une bande électronique, si l'on suppose que l'équilibre thermique est réalisé et par suite qu'il a satisfait l'équation de Boltzmann, est donnée par la formule :

$$I = g_i \nu^4 e^{-\frac{E_r}{kT}}$$

car à l'intérieur d'une bande l'on peut supposer les énergies électronique et de vibration constantes. Le facteur g est sensiblement constant pour toutes les raies d'une bande dans le cas des spectres de simplet et dans les cas b et c de HUND. Par contre, dans le cas

a de HUND g prend différentes valeurs pour chaque branche mais demeure constant à l'intérieur d'une même branche.

i est le facteur d'intensité qui dépend des nombres quantiques de l'état supérieur de la transition envisagée,

ν est le nombre d'onde que l'on peut considérer comme constant dans notre cas,

k est la constante de BOLTZMANN,

T la température absolue,

E_r l'énergie de rotation qui est donnée par la relation : $E_r = hc\ F(J)$, où F(J) est le terme de rotation de l'état supérieur et J le nombre quantique de l'état supérieur,

h est la constante de PLANCK,

c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Le terme de rotation est donné par une expression de la forme :

$$F = Bv(J+1)J - Dv\ J^2(J+1)^2 + Hv\ J^3(J+1)^3 \ldots$$

Les constantes de rotation Bv et Dv s'expriment par les relations :

$$Bv = Be - \alpha e(v+\tfrac{1}{2}) + \gamma e(v+\tfrac{1}{2})^2$$

$$Dv = De + \beta e(v+\tfrac{1}{2})$$

$$\text{avec } Be = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2}$$

r_e étant la distance d'équilibre,

μ la masse réduite,

$\alpha e, \gamma e, \beta e, De,$ sont des constantes pour un niveau de vibration. De et γe sont très faibles, ainsi que Hv.

On peut négliger les termes de degré supérieur

à 2 et finalement le terme de rotation se réduit à l'expression :

$$F = \left[Be - \alpha e\ (v+½)\right] (J+1)\ J$$

Nous utiliserons pour déterminer la température la méthode d'iso-intensité établie par DIEKE et CROSSWHITE qui permet d'éviter une mesure d'intensité toujours délicate et utilise les valeurs de la densité données directement par lecture d'un film au microphotomètre. Il suffit de déterminer les valeurs de J pour lesquelles à l'intérieur d'une bande les densités sont égales. Les longueurs d'onde sont voisines (dans notre cas quelques Angströms) et en égalant les deux densités, on peut écrire :

$$i_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) = i_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$$

d'où :

$$T = \frac{E_2 - E_1}{k(\log i_2 - \log i_1)}$$

Cette méthode exige une grande dispersion pour pouvoir isoler les différentes composantes de rotation et elle n'est applicable que si la distribution de MAXWELL-BOLTZMANN est vérifiée.

CHAPITRE III

MESURE DE LA TEMPERATURE DE ROTATION AU MOYEN DE LA BANDE 0,1 DU SYSTEME VIOLET $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ DE CN.

Principe de la méthode.

Une bande $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ ne comprend pas de branches Q. Sa structure consiste donc théoriquement en deux séries de raies triples, l'une correspondant à la branche P et l'autre à la branche R.

La série P est composée des sous-séries P_1, P_2 et ^PQ 12 et la série R de R_1, R_2 et ^RQ 21. Cependant sauf pour les valeurs les plus basses de K les branches satellites Q_{12} et Q_{21} ont une intensité négligeable, donc en pratique les raies P et R sont composées de doublets qui ne sont pas séparés sur nos clichés. D'autre part, les intensités des deux composantes sont pratiquement égales sauf pour les très petites valeurs de K.

Les états responsables de la transition étant des états Σ celle-ci correspond au cas b de HUND. Les expressions du facteur d'intensité pour les branches :

R_1 et P_1 sont $\quad i_1 = \dfrac{2(K+1)(K^2-\Lambda^2)}{K(2K+1)}$

et pour R_2 et P_2, $\quad i_2 = \dfrac{2(K-1)(K^2-\Lambda^2)}{K(2K-1)}$

Comme $\Lambda = 0$, on obtient pour les branches R_1 et P_1 :

$$i_1 = \frac{2K(K+1)}{2K+1}$$

et pour les branches R_2 et P_2 :

$$i_2 = \frac{2K(K-1)}{2K-1}$$

On doit prendre pour K la valeur la plus forte, ce qui donne :

Pour R_1 :

$$i = \frac{2\,K'\,(K' + 1)}{2\,K' + 1} = \frac{2(K'' + 1)\,(K'' + 2)}{2\,K'' + 3}$$

Pour P_1 :

$$i = \frac{2\,K''(K'' + 1)}{2\,K'' + 1}$$

Pour R_2 :

$$i = \frac{2(K'' + 1)\,K''}{2\,K'' + 1}$$

et pour P_2 :

$$i = \frac{2\,K''(K'' - 1)}{2\,K'' - 1}$$

D'où

$$i_{P1} + i_{P2} = 2\,K''\,\frac{4K''^2 - 2}{4K''^2 - 1} \approx 2\,K''$$

$$i_{R1} + i_{R2} = 2(K'' + 1)\,\frac{6\,K''^2 + 8\,K'' + 2}{6\,K''^2 + 8\,K'' + 3} \approx 2(K'' + 1).$$

L'écart entre la formule complète et la formule approchée diminue quand K" croît et est de l'ordre de 0,5 % pour K" = 5. Les raies effectivement utilisées correspondant à $5 \leqslant K'' \leqslant 10$, la formule simplifiée suffit donc amplement.

La structure de rotation de la bande 0,1 du système $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ de CN a été étudiée par SPIER et SMIT (34) et nous notons dans le tableau 14 les nombres d'onde des différentes raies observées pour les branches P et R qui nous ont servi dans nos mesures (figure 6).

Figure : 6 Enregistrement microphotométrique de la bande 0,1 du système violet du CN

Tableau 14

Branche R		Branche P	
K"	cm^{-1}	K"	cm^{-1}
0	237 59,33	49	237,73,81
1	63,44	50	78,49
2	67,71	51	83,35
3	72,13	52	88,37
4	76,73	53	93,58
5	81,48	54	98,94
6	86,42	55	238 04,49
7	91,53	56	10,19
8	96,80		
9	238 02,24		
10	07,85		
11	13,62		

Nous avons ici un état de doublet avec superposition des deux composantes. Pour les grandes valeurs de K on peut confondre les énergies correspondant aux deux raies du doublet et écrire :

$$I = g' i_1 \nu^4 \exp^{-\frac{E}{kT}} + g' \nu^4 i_2 \exp^{-\frac{E}{kT}}$$

$$= g' \nu^4 \exp^{-\frac{E}{kT}} (i_1 + i_2) \qquad (1)$$

c'est-à-dire prendre pour facteurs d'intensités les sommes $(i_{P1} + i_{P2})$ et $(i_{R1} + i_{R2})$ calculées précédemment. En revanche, pour les forte valeurs de K (dans notre cas qui correspond à la branche P), il serait plus juste de prendre pour expression de l'intensité la formule suivante qui tient compte des énergies différentes des composantes du doublet :

$$I = g' \nu^4 \left[i_1 \exp^{-\frac{E1}{kT}} + i_2 \exp^{-\frac{E2}{kT}} \right] \qquad (2)$$

Or, l'égalité d'intensité a lieu pour des valeurs de K voisines de 10 pour la branche R et de 50 pour la branche P. Il faut donc égaler une expression de la forme (2) à une expression de la forme (1) :

$$e^{-\frac{E_R}{kT}} (i_{R1} + i_{R2}) = i_{P1}\, e^{-\frac{E_{P1}}{kT}} + i_{P_2}\, e^{-\frac{E_{P2}}{kT}}$$

E_R, E_{P1} et E_{P2} étant les énergies de rotation pour les raies des branches R, P_1 et P_2.

Pour la branche R on calcule la valeur moyenne de l'énergie E_R, ce qui revient à faire intervenir la valeur moyenne de J.

$$K' = K'' + 1 = J$$

d'où $E_R = hc\ Bv\ (J' + 1)\ J'$

$$E_R = hc\ Bv\ (K'' + 2)\ (K'' + 1)$$

Pour la branche P, on a :

Pour $P_1 (J = K+½)$ $\quad K' = K'' - 1$

$$J' = K' + ½ = K'' - ½$$

$$E_{P1} = hc\ Bv(K'' - ½)(K'' + ½)$$

et pour $P_2 (J = K-½)$ $\quad K' = K'' - 1$

$$J' = K' - ½ = (K'' - 3/2)$$

$$E_{P2} = hc\ Bv(K'' - 3/2)\ (K'' - 1/2)$$

Si l'on considérait comme égales les énergies dans les branches P_1 et P_2, il faudrait prendre pour expression de l'énergie :

$$E_P = hc\ Bv(K'' - 1)K''$$

A - Les énergies des branches P_1 et P_2 sont supposées égales. On a alors :

$$(i_{R1} + i_{R2}) \exp - \frac{E_R}{kT} = (i_{P1} + i_{P2}) \exp - \frac{E_P}{kT}$$

$$\mathrm{Log}(i_{R1} + i_{R2})\, e^{-\frac{E_R}{kT}} = \mathrm{Log}(i_{P1} + i_{P2})\, e^{-\frac{E_P}{kT}}$$

$$T = \frac{hc\ Bv\left[(K''_R + 2)(K''_R + 1) - (K''_P - 1)\ K''_P\right] \log e}{K \log 2(K_R + 1) - \mathrm{Log}\ 2\ K_P} \qquad (A)$$

en désignant par K''_R et K''_P les nombres quantiques des états inférieurs pour les raies des branches P et R qui ont des intensités égales.

B - Si les énergies des branches P_1 et P_2 sont considérées comme différentes, il faut utiliser l'expression générale :

$$\exp - \frac{E_R}{kT}\,(i_{R1} + i_{R2}) = i_{P1} \exp - \frac{E_{P1}}{kT} \cdot i_{P2} \exp - \frac{E_{P2}}{kT}$$

$$2(K''_R + 1)\, e^{\left[-\frac{hc\ Bv(K''_R + 2)(K''_R + 1)}{kT}\right]} = \frac{2\ K''_P(K''_P + 1)}{2\ K''_P + 1} \times$$

$$e^{\left[-\frac{hc\ Bv\ (K''_P - ½)(K''_P + ½)}{kT}\right]} + \frac{2\ K''_P(K''_P - 1)}{2\ K''_P - 1} \times \qquad (B)$$

$$e^{\left[-\frac{hc\ Bv\ (K''_P - \frac{3}{2})\ (K''_P - \frac{1}{2})}{kT}\right]}$$

On doit alors résoudre graphiquement l'équation en traçant en fonction de T deux courbes relatives aux 2 membres Γ_1 et Γ_2 de l'équation. Le point d'intersection fournit la valeur de la température T cherchée.

On détermine les valeurs de K''_R et K''_P pour lesquelles a lieu l'égalité des intensités des composantes de rotation en traçant les courbes de variation de la den-

sité optique en fonction de K", ce qui donne des valeurs de K" qui ne sont pas nécessairement des nombres entiers. Cette interpolation permet une plus grande précision dans la détermination de la température que la mesure directe faites sur les raies.

Résultats expérimentaux.

Nous ferons les calculs en utilisant successivement les deux formules (A) et (B) :

$$Bv = 1,9573$$

$$\frac{hc\ Bv \log e}{K} = 1,2233$$

$$\frac{hc\ Bv}{K} = 1,439 \times 1,9573 = 2,816$$

- La figure 6 est un enregistrement obtenu au microphotomètre Chalonge de la bande 0,1 du système $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ dans le cas d'un mélange contenant 67,7 % de cyanogène en volume.

- La figure 7 représente les variations relatives de l'opacité de la plaque photographique pour chacune des raies de cette bande en fonction du nombre quantique K.

- La figure 8 est un exemple de résolution graphique du problème lorsque l'on utilise la méthode B.

r_1 représente le premier membre de l'équation B et r_2 représente la somme des deux autres membres.

Tableau 15

T	r_1	r_2
3500	15,93	14,77
3600	15,96	15,57
3700	15,99	16,36
3800	16,01	17,05

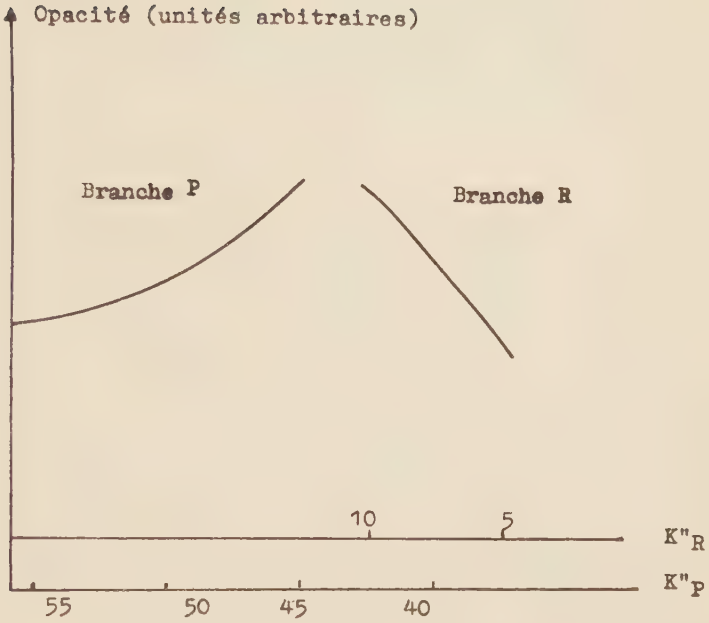


Figure 7 : Variation de l'opacité des raies des branches P et

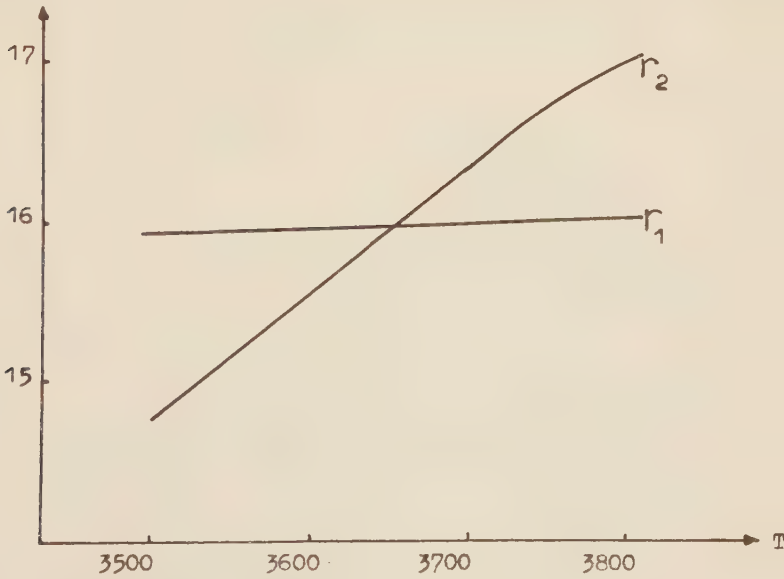


Figure 8 : Résolution graphique du problème en utilisant la méthode B.

Dans ce cas $T_B = 3652°K$ $T_A = 3681°K$

Trois essais faits sur un même cliché correspondant à une flamme sensiblement stoechiométrique (50 % de cyanogène en volume) en prenant différents couples de valeurs pour K''_R et K''_P donnent les résultats suivants :

Tableau 16

K''_R	K''_P	T_A	T_B
10,0	49,1	4197	4180
8,9	51,0	4158	4194
9,4	50,0	4140	4168

soit en moyenne $T_A = 4165 \pm 20°K$

$T_B = 4180 \pm 12°K$

T_A et T_B sont donc très voisins. Aussi calculerons-nous dans la suite uniquement T_A.

Les résultats suivants résument une série de mesures faites sur différents mélanges (figure 9) :

Tableau 17

Pourcentage en volume du Cyanogène	T°K
100,0	3160, 3200, 3000, 3060, 2970, 3000
71,6	3340, 3360, 3360, 3380, 3400, 3420, 3420, 3460
71,3	3390, 3430
67,7	3640, 3680, 3740, 3680
61,0	4060, 4060, 4120, 4230
53,1	4300, 4160, 4100, 4165
50,0	4200, 4220, 4300
48,7	4100, 4080, 3960, 4185
35,1	4080, 4000, 3940

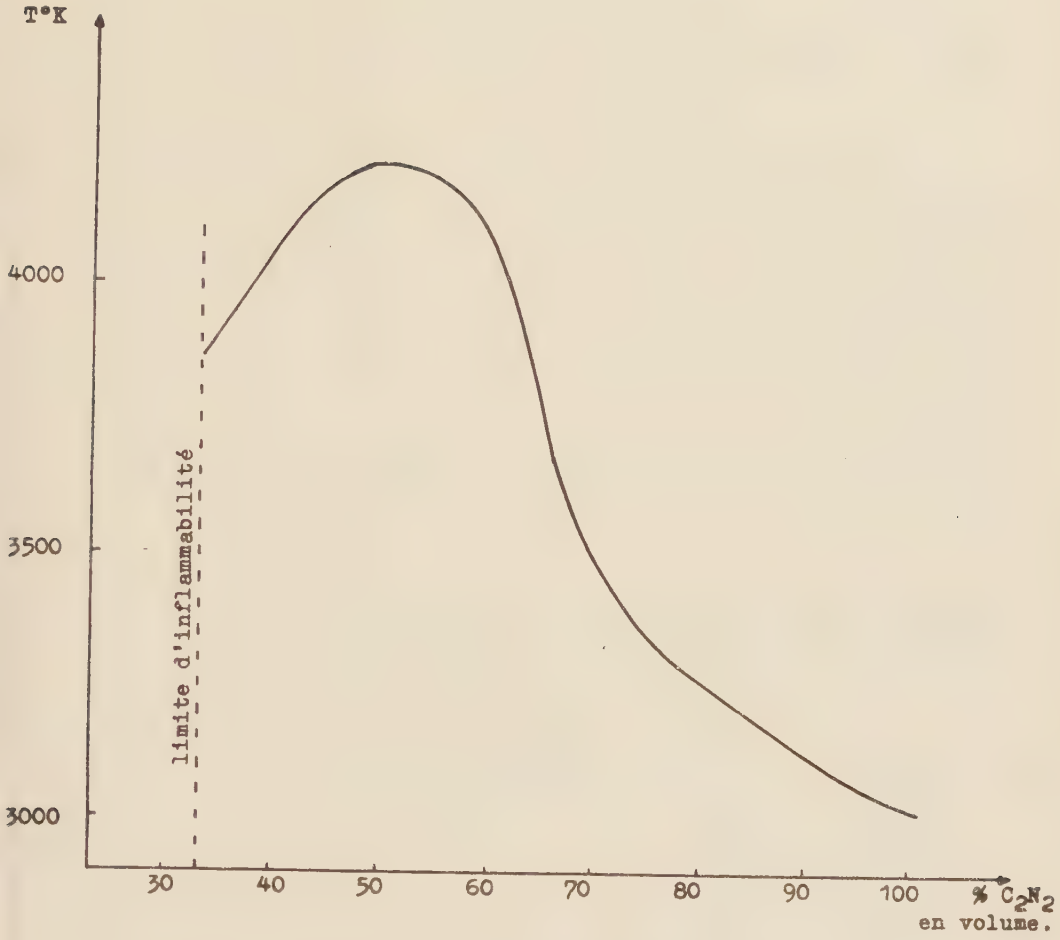


Figure 9 : Variation de la température de rotation du radical CN dans la flamme en fonction de la concentration de cyancgène.

La température ainsi déterminée pour le mélange stoechiométrique est inférieure à la température théorique ce qui est normal étant donné les pertes de chaleur par le milieu ambiant et de plus le spectrographe à réseau concave n'étant pas stigmatique on détermine la température moyenne de la flamme et non sa température maximale.

On a formé ensuite une image de la flamme agrandie cinq fois et l'on a fait quatre mesures de la température suivant la hauteur du dard, seule partie où le spectre de CN est émis. Ce dard avait 1,6 mm de haut. Les résultats numériques montrent qu'à la précision des mesures près la température est sensiblement constante de la base du brûleur à une hauteur de 1,2 mm et égale à 4300 ± 100°K, le sommet du dard est légèrement plus chaud, T = 4500 ± 100°K, cette dernière température se rapproche du résultat obtenu par la méthode du renversement des raies pour un mélange stoechiométrique, soit 4640°K (19).

Etude du profil théorique de la bande 0,1 du système $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ de CN pour différentes températures.

Les intensités théoriques des raies de la branche R sont calculées pour différentes températures d'après la formule :

$$I_R = 2(K'' + 1)\, e^{-\frac{hc\, Bv(K''+2)(K''+1)}{kT}}$$

Les valeurs relatives sont portées dans le tableau 18.

Tableau 18

K''_R	1000°K	2000°K	3000°K	4000°K	5000°K
11	15,47	19,26	20,74	21,50	21,98
9	14,67	17,13	18,04	18,51	18,80
7	13,06	14,46	14,96	15,21	15,36
5	10,66	11,31	11,54	11,65	11,72
3	7,56	7,78	7,85	7,89	7,91
1	3,93	3,97	3,98	3,98	3,99
0	1,989	1,994	1,996	1,997	1,998

De même, on a calculé les raies de la branche P (tableau 19), d'après la formule :

$$I_P = 2\,K''\,e^{-\frac{hc\,B_v\,K''\,(K''-1)}{kT}}$$

Tableau 19

K"P	1000	2000	3000	4000	5000°K
43	0,53	6,76	15,79	24,13	31,10
45	0,34	5,54	14,03	22,33	29,51
47	0,21	4,48	12,35	20,52	27,82
49	0,13	3,57	10,78	18,71	26,06
[illegible]	0,08	2,81	9,31	16,94	24,26
53	0,045	2,19	7,98	15,23	22,45
55	0,025	1,68	6,77	13,59	20,64
[illegible]	[illegible]	1,27	5,70	12,05	18,88

Le profil théorique des deux branches de la bande pour ces différentes températures est représenté par la figure 10.

Pour une valeur donnée de K''_R, on obtiendra suivant la température l'égalité d'intensité pour les valeurs de K''_P données dans le tableau 20, ces valeurs sont déduites immédiatement de la figure 10.

Tableau 20

K''_R	2000	3000	4000	5000
11			45,9	53,4
10			47,6	55,3
9			49,2	57,0
8		42,2	51,3	
7		43,9	53,1	
6		46,2	55,4	
5		48,0	57,6	
4		50,6		
3		53,3		
2	44,3	56,5		

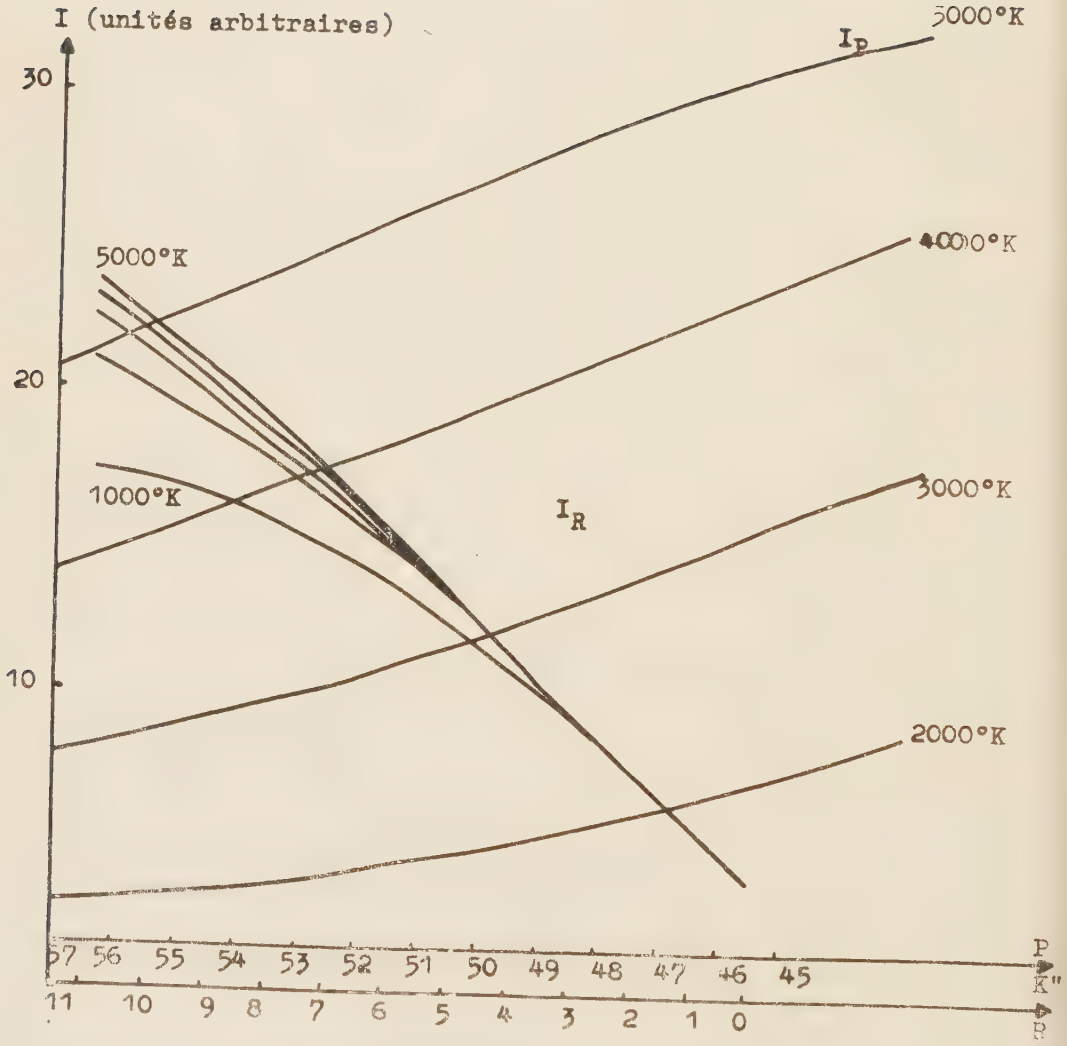


Figure 10 : Intensité des raies des branches P et R pour différentes températures.

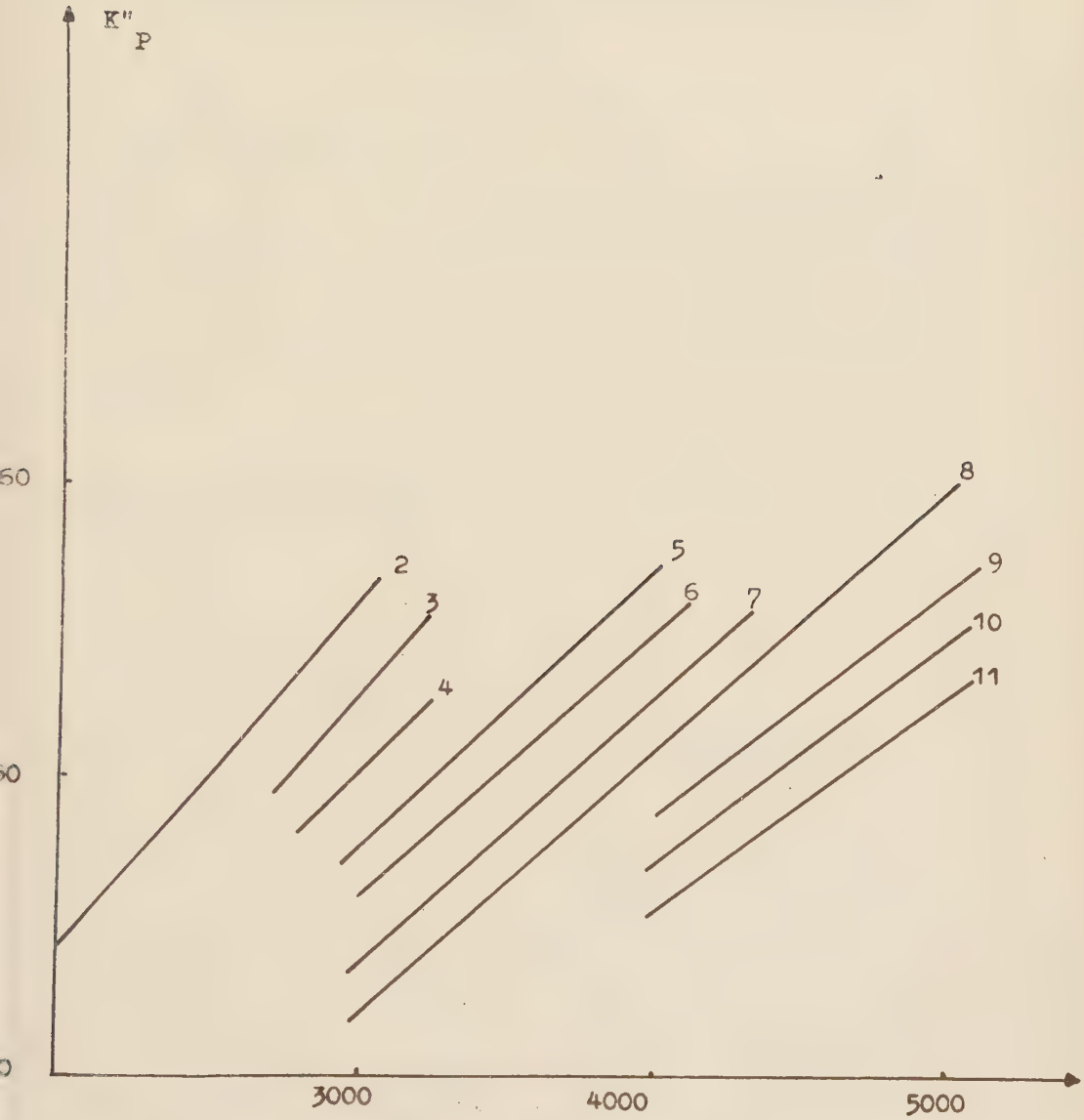


Figure 11 : Réseau des courbes $K''_P(T)$ pour des valeurs de K''_R comprises entre 2 et 11. La valeur de K''_R est portée sur chacune des courbes.

On peut donc tracer le réseau de courbes donnant en fonction de la température la variation du nombre quantique K''_P des raies P dont l'intensité est égale à celle d'une raie R de nombre quantique donnée K''_R (figure 11).

On voit donc que l'on peut utiliser cette bande facilement pour mesurer des températures comprises entre 3000 et 5000°K avec une incertitude de l'ordre de 40° si l'on admet une erreur sur K''_P de l'ordre de 0,2. Un spectrographe plus dispersif permettrait d'appliquer cette méthode aux basses températures avec une précision meilleure.

CHAPITRE IV

CONDITIONS D'UTILISATION DE LA BANDE 0,0 DU SYSTEME VIOLET DE CN POUR MESURER LA TEMPERATURE D'UNE FLAMME

I - Principe de la mesure .

Dans le cas de la bande 0,0 du système $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ de CN, il se produit d'une part une superposition des raies de la branche R_{oo} avec certaines raies de la branche P_{oo} et d'autre part une superposition des raies dans la branche P_{oo} entre celles des bas nombres quantiques et celles des nombres quantiques élevés, figure 12 (34) (35).

Ces superpositions figurent dans le tableau 21 (les nombres d'onde indiqués correspondent à une valeur moyenne pour le doublet).

Tableau 21

R_{oo}	K"	ν cm^{-1}	P_{oo}	K"	ν cm^{-1}
	0	258 01,75		57	258 00,74
	1	05,82		58	04,74
	2	10,00		59	08,87
	3	14,23		60	13,47
	4	18,82		61	17,69
P_{oo}	1	257 94,04		55	257 93,10
	2	90,38		54	89,48
	3	86,90		53	86,01
	4	83,51		52	82,66
	5	80,30		51	79,46

Seule la raie P_{oo}(K" = 56) n'est superposée à aucune autre raie (ν = 257 96,84 cm^{-1}).

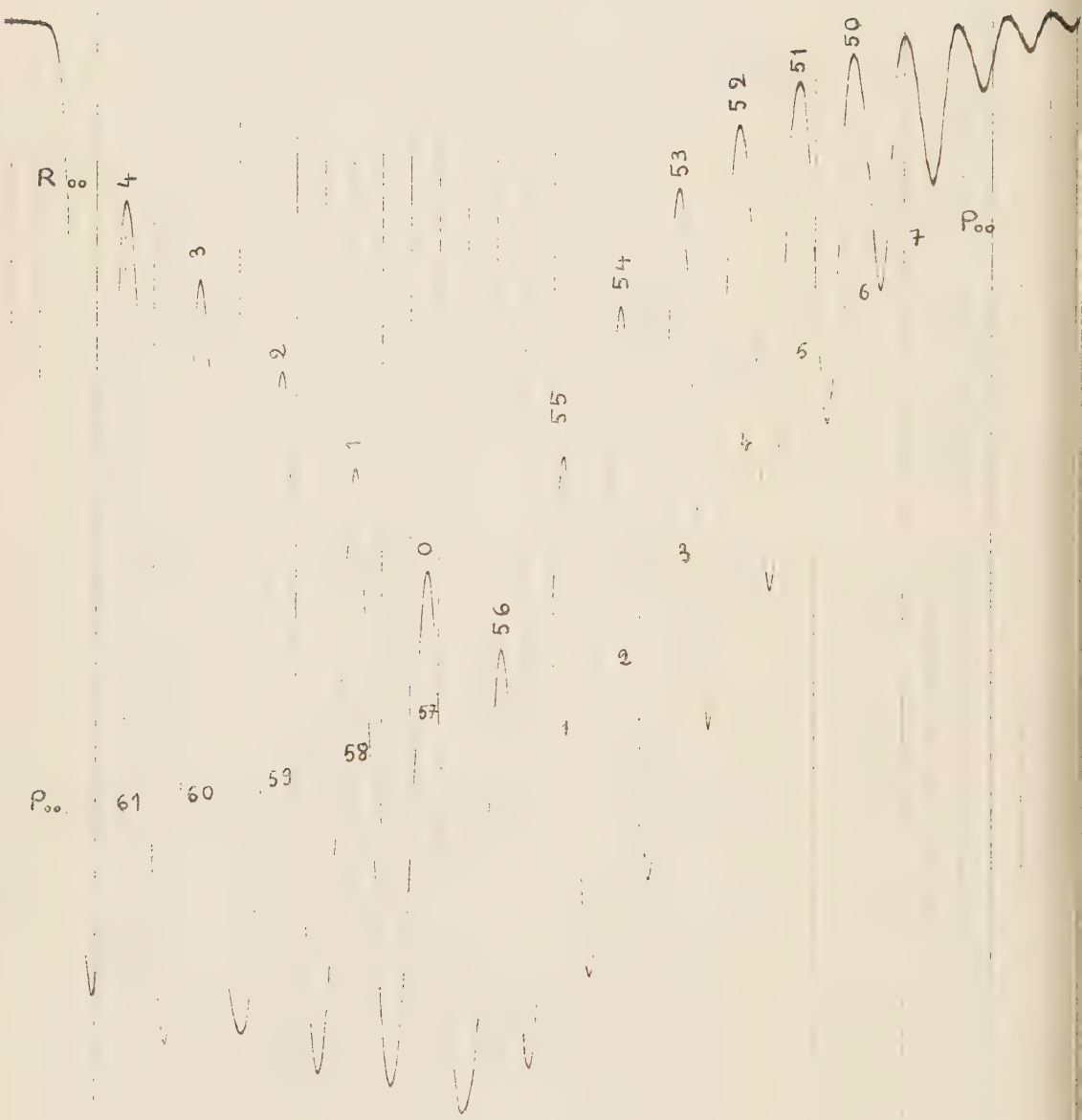


Figure 12 : Enregistrement microphotométrique de la bande 0,0 du système violet de CN

Pour utiliser la méthode d'iso-intensité de DIEKE et CROSSWHITE, il faut déterminer les 4 valeurs de K" intervenant dans la formule suivante :

$$I_{P_{00}}^{K''_1} + I_{R_{00}}^{K''_2} = I_{P_{00}}^{K''_3} + I_{P_{00}}^{K''_4}$$

Si nous remplaçons dans la formule ci-dessus les intensités par leurs expressions en fonction des énergies et des facteurs d'intensité, nous obtenons une expression de la forme :

$$2\,K''_1 e^{-\frac{hc\,Bv(K''_1-1)K''_1}{kT}} + 2(K''_2+1)e^{-\frac{hc\,Bv(K''_2+2)(K''_2+1)}{kT}} =$$

$$2\,K''_3\,e^{-\frac{hc\,Bv(K''_3-1)K''_3}{kT}} + 2\,K''_4\,e^{-\frac{hc\,Bv(K''_4-1)K''_4}{kT}}$$

avec $\frac{hc\,Bv}{k} = 2,819$

2 - Résultats expérimentaux.

Nous avons fait un calcul graphique pour deux valeurs différentes des nombres quantiques dans le cas de la flamme de diffusion du cyanogène.

K''_1	K''_2	K''_3	K''_4	θ°K
60	3	53,85	2,15	3250
61	4	53,00	3,00	2950

Ces résultats concordent avec ceux obtenus en utilisant la bande 0,1 : 3200 ± 100°K.

Cette bande étant la plus intense du système

violet de CN nous pensions l'utiliser dans la suite pour mesurer les températures dans différentes régions du dard pour un mélange stoechiométrique.

Nous avons pu faire 4 clichés suivant la hauteur du dard, le système violet de CN n'étant pas émis dans le panache.

Les résultats obtenus à partir des différents spectrogrammes donnent des températures aberrantes et très imprécises. Nous avons cherché à interpréter théoriquement le phénomène et nous avons dans ce but tracé le profil théorique de la bande C,C pour différentes températures comprises entre 1000 et 5000°K.

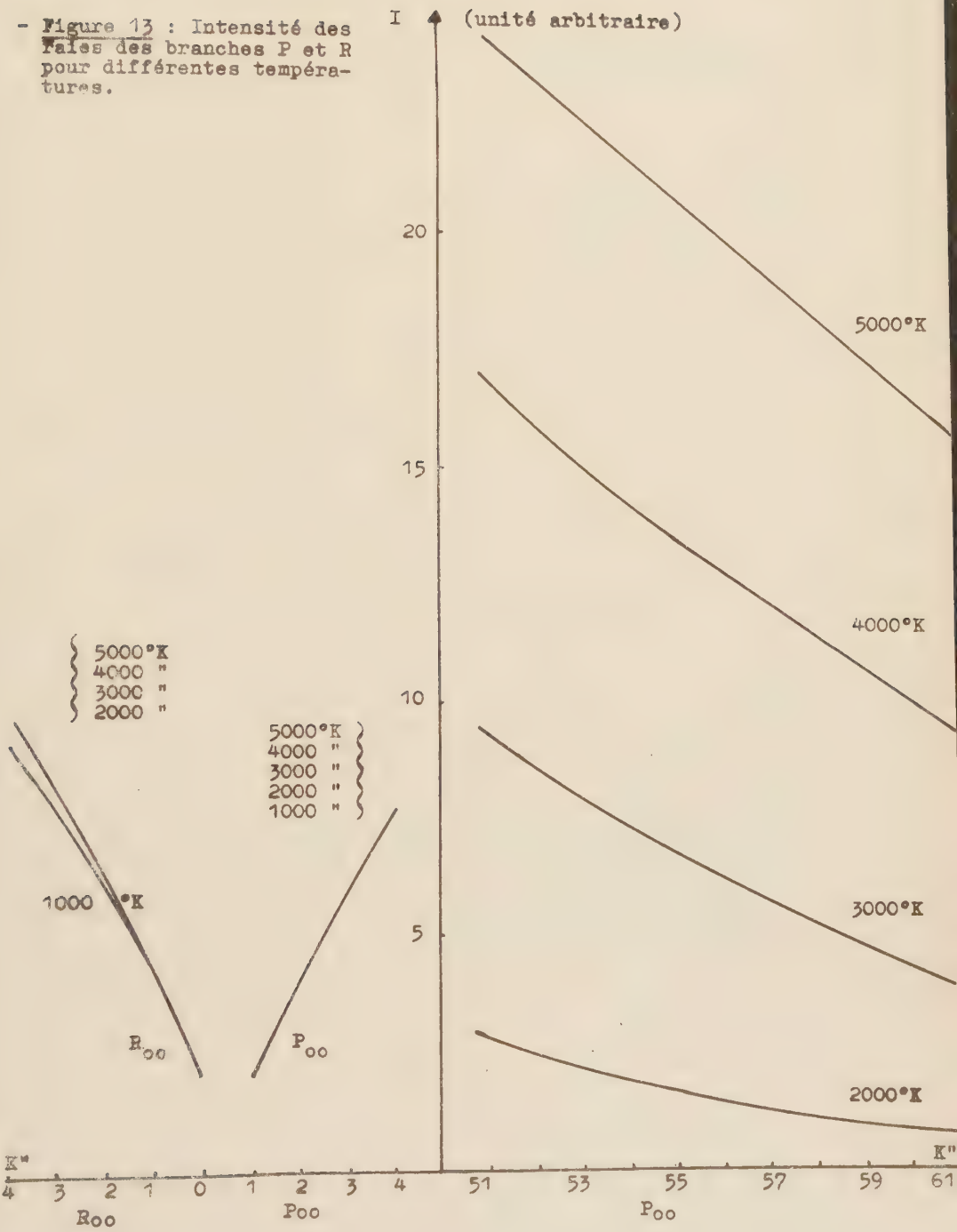
3 - Etude théorique du profil de la bande C,C.

Les intensités théoriques des différentes raies sont rassemblées dans le tableau 22 et portées sur le graphique de la figure 13. Pour les températures comprises entre 2000 et 5000°K les courbes R_{oo} sont pratiquement confondues et il en est de même pour les courbes P_{oo} entre 1000 et 5000°K, dans le domaine des faibles nombres quantiques. On voit en revanche sur la figure 13, que les courbes P_{oo} sont très nettement séparées pour les valeurs de K''_P comprises entre 50 et 60.

On a rassemblé dans le tableau 23 et on a reporté sur la figure 14 la somme des intensités calculées pour les différentes raies que l'on observe sur les clichés en tenant compte des superpositions.

Si nous prenons pour R_{oo} la valeur $K''_R = 3$ (raie superposée à la raie $P_{oo} = 60$), nous aurons une raie d'égale intensité pour les valeurs suivantes de K''_P :

- Figure 13 : Intensité des raies des branches P et R pour différentes températures.



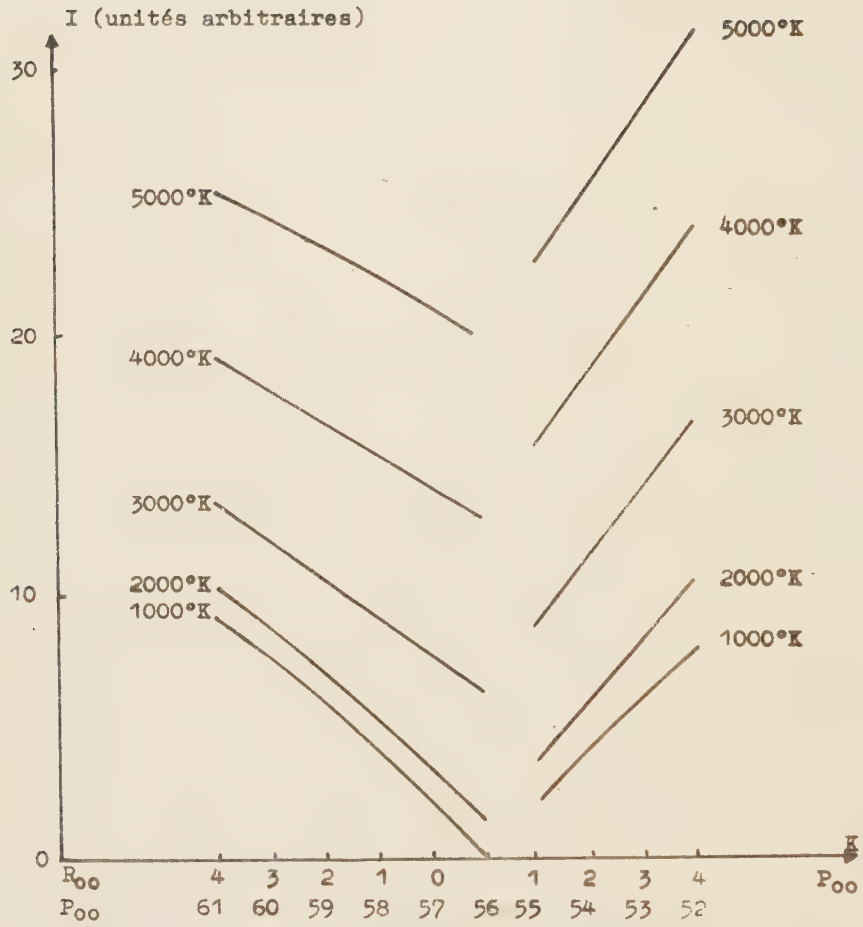


Figure 14 : Etude théorique de la somme de l'intensité des raies, en tenant compte des superpositions.

à 1000°	K''_P = 3,9	et	52,1
2000	3,1		52,9
3000	2,3		53,7
4000	1,8		54,2
5000	1,6		54,4

En traçant pour différentes valeurs de K''_R ($K''_R \leqslant 4$) le réseau des courbes représentant en fonction de la température la variation du nombre quantique K''_P de la raie P de même intensité que la raie R considérée, nous voyons que la précision de la mesure n'est acceptable que pour des températures comprises entre 2000 et 3000°K (figure 15). Si l'on admet sur le nombre K''_P une erreur de 0,2, on obtiendra l'incertitude suivante sur la mesure de T pour les deux valeurs de K''_R = 4 et 2

K''_R	1000-2000	2000-3000	3000-4000	4000-5000
4	250	180	400	650
2	600	400	750	1.500

De plus, il est possible qu'avec la dispersion utilisée, la superposition des raies ne soit pas parfaite et que le noircissement mesuré sur la plaque ne corresponde pas exactement à la somme des noircissements des raies envisagées dans le calcul. En outre, on ne peut prendre des valeurs de K''_R supérieures à 4, ce qui améliorerait les calculs, car il se produit alors une superposition avec des raies de la bande 1,1 et le calcul n'est plus applicable, le facteur g n'étant constant qu'à l'intérieur d'une bande.

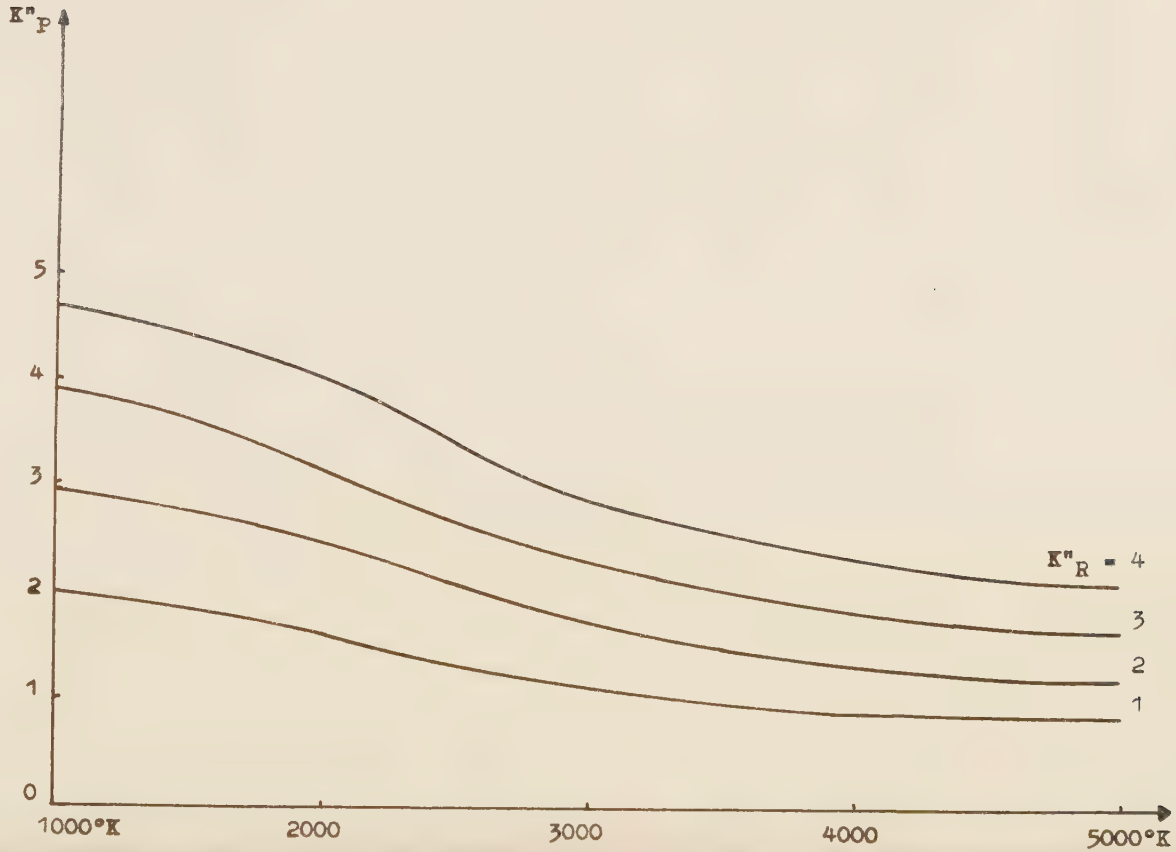


Figure 15 : Réseau des courbes K"P (T) pour des valeurs de K"R comprises entre 4 et 1

Tableau 22

P_{oo}					
K"	1000	2000	3000	4000	5000
61	0,004	0,70	3,92	9,25	15,50
60	0,006	0,82	4,31	9,90	16,24
59		0,95	4,37	10,58	17,14
58		1,10	5,19	11,30	17,98
57		1,27	5,68	12,02	18,85
56		1,50	6,20	12,70	19,80
55		1,67	6,75	13,57	20,63
54		1,91	7,40	14,30	21,5
53		2,18	7,95	15,20	22,3
52		2,50	8,60	15,90	23,3
51	0,08	2,80	9,29	16,91	24,23
R_{oo}					
K"					
4	9,19	9,59	9,72	9,79	9,83
3	7,56	7,78	7,85	7,89	7,99
2	5,80	5,90	5,93	5,95	5,96
1	3,93	3,97	3,98	3,98	3,986
0	2	2	2	2	2

Tableau 23

P_{oo}	R_{oo}	1000	2000	3000	4000	5000
61	4	9,19	10,29	13,64	19,04	25,33
60	3	7,56	8,60	12,16	17,79	24,23
59	2	5,81	6,85	10,66	16,53	23,10
58	1	3,93	5,07	9,17	15,28	21,96
57	0	2,00	3,27	7,68	14,02	20,85
56		0	1,50	6,20	12,70	19,80
P_{oo}	P_{oo}					
55	1	2,00	3,67	8,75	15,57	22,63
54	2	4,00	5,90	11,40	18,30	25,50
53	3	5,90	8,13	13,92	20,20	28,30
52	4	7,73	10,36	16,51	23,80	31,25

Nous observons de plus une perturbation de la raie :

$$R_{oo}(K'' = 3) + P_{oo}(K'' = 60)$$

Cette perturbation ne se manifeste qu'aux températures élevées. Or, à 2000°K :

$$I_{Poo} = 0,82 \qquad I_{Roo} = 7,78$$

à 5000°K

$$I_{Poo} = 16,24 \qquad I_{Roo} = 7,99$$

Cette perturbation est donc due principalement à la perturbation de P_{oo} par le niveau 10 de l'état $A^2\Pi$; la perturbation de $R_{oo}(K'' = 3)$ par le niveau 9 de l'état $A^2\Pi$ est faible par rapport à cette première (35), (36), (37).

CHAPITRE V

MESURE DE LA TEMPERATURE DE ROTATION AU MOYEN DE LA BANDE (0,0) DU SYSTEME DE SWAN $^3\Pi - {}^3\Pi$ DE C_2

Le spectre de C_2 dû à la transition $^3\Pi - {}^3\Pi$ est un spectre de triplets; seules 6 branches sont émises, trois branches R et trois branches P (38). Nous sommes ici dans le cas b de HUND, car les valeurs de J utilisées sont grandes. Les facteurs d'intensité déterminées par BUDO (39) (40) ont pour valeurs :

$$i_{P_1} = \frac{(J-2)\ J\ (2\ J+1)}{(J-1)\ (2\ J-1)}$$

$$i_{P_2} = \frac{(J-1)^2 (J+1)^2}{J^3}$$

$$i_{P_3} = \frac{J(J+2)\ (2\ J-1)}{(J+1)(2\ J+1)}$$

$$i_{R_1} = \frac{(J-1)\ (J+1)\ (2J+3)}{J(2J+1)}$$

$$i_{R_2} = \frac{J^2 (J+2)^2}{(J+1)^3}$$

$$i_{R_3} = \frac{(J+1)\ (J+3)\ (2\ J+1)}{(J+2)\ (2J+3)}$$

Nous travaillons sur la bande (0,0) à 5165 Å. L'examen des superpositions et l'étude de la répartition de l'intensité des raies ayant montré que les branches R ne sont pas utilisables, nous avons étudié donc unique-

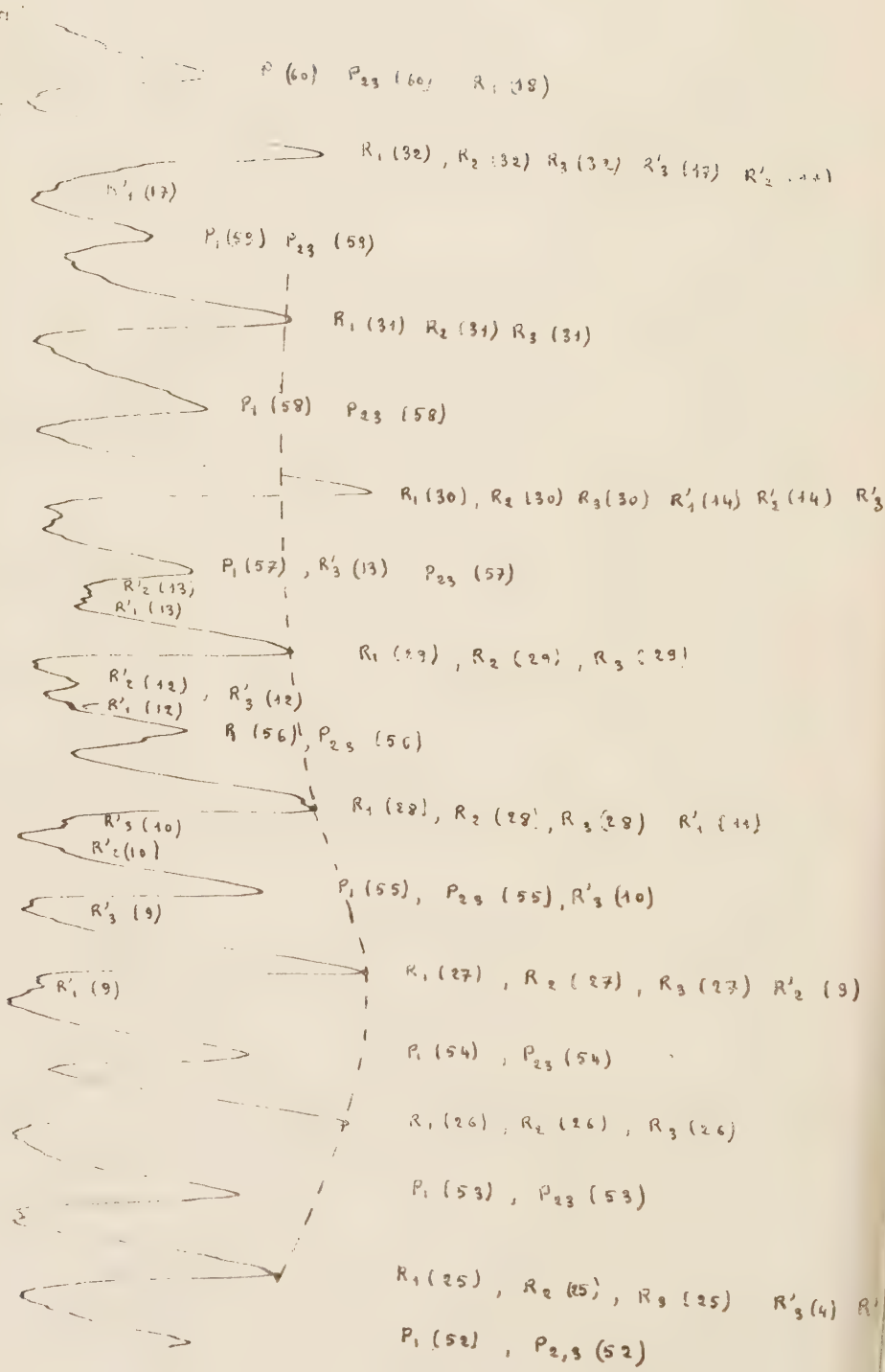


Figure 15 : Enregistrement microphotométrique de la bande 0,0 du système de SWAN de C_2

ment la répartition de l'intensité dans les branches R.

Avec le spectrographe utilisé les trois composantes du triplet sont confondues pour les valeurs de J comprises entre 20 et 30 que nous utilisons (tableau 24) (figure 16).

Les raies que l'on peut mesurer se trouvent très près du maximum d'intensité des branches R, aussi la méthode d'isointensité est-elle très imprécise dans ces conditions. Il nous a donc paru préférable d'utiliser la méthode du maximum d'intensité, I étant donné par la formule :

$$I = C\, i\,(J)\, J^{4} \exp\left(-\frac{E_R(J)}{KT}\right)$$

la valeur de J correspondant au maximum d'intensité est obtenue en appliquant la relation $\frac{dI}{dJ} = 0$, c'est-à-dire en dérivant la formule ci-dessus. Comme dans notre cas :

$$I_R = I_{R_1} + I_{R_2} + I_{R_3}$$

le calcul de cette dérivée nous donnerait une expression complexe d'où il serait difficile d'extraire T.

Il est donc plus simple de calculer le profil théorique de ces bandes pour différentes températures (tableau 25) et de déduire la valeur de K" qui correspond au maximum d'intensité pour une température donnée; on peut alors tracer la courbe 17 donnant la valeur de K" au maximum d'intensité en fonction de la température. Il est alors facile de déduire la température sans aucun calcul, directement à partir de l'enregistrement spectrophotométrique (figure 16). L'étude des superpositions montre que cette méthode n'est applicable dans nos conditions expérimentales qu'à des températures supérieures à 3500°K.

Pour un mélange stoechiométrique dans la flamme

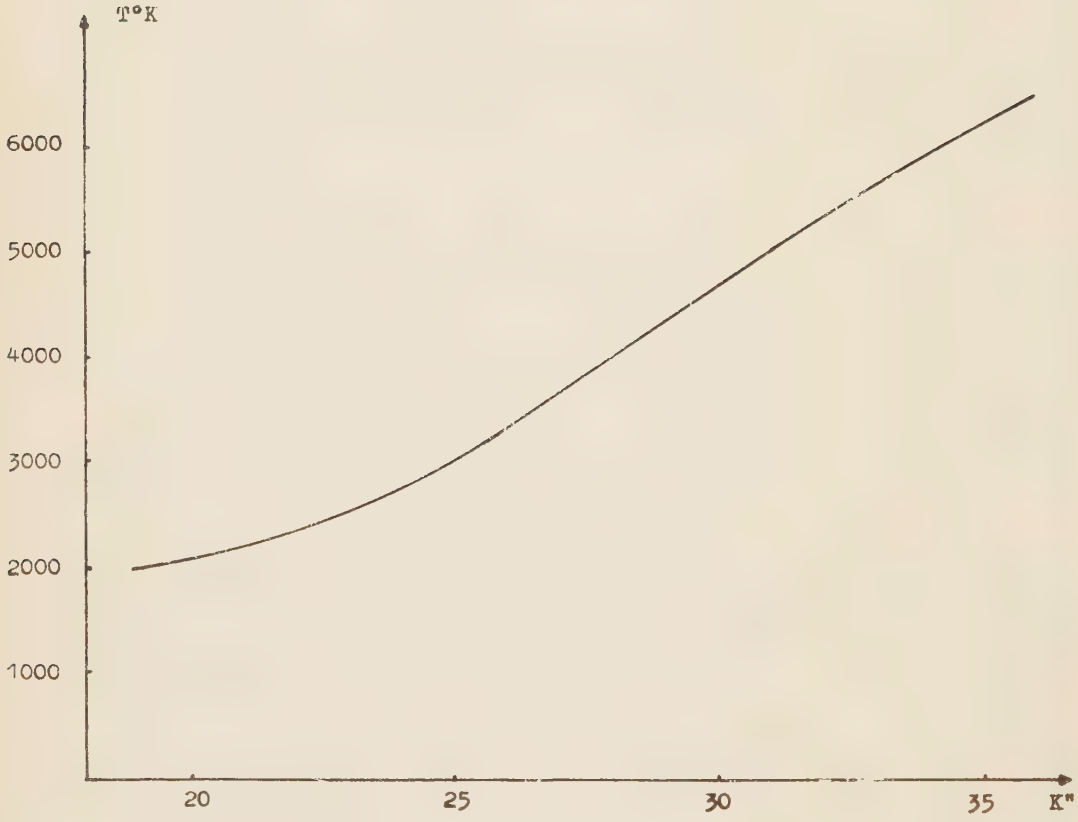


Figure 17 : Valeur de la température en fonction de la valeur de K" correspondant au maximum d'intensité.

TABLEAU des SUPERPOSITIONS

$R_1(22)$, $R_2(22)$, $R_3(22)$, $P'_1(25)$ $P'_{23}(25)$

$P_1(50)$, $P_{23}(50)$, $P'_1(26)$, $P'_{23}(26)$

$P'_1(27)$, $P'_{23}(27)$

$R_1(23)$, $R_2(23)$, $R_3(23)$, $P'_1(28)$, $P'_{23}(28)$

$P'_1(29)$

$P_1(51)$, $P_{23}(51)$, $P'_{23}(29)$

$P'_1(30)$

$R_1(24)$, $R_2(24)$, $R_3(24)$, $R'_2(4)$, $P'_1(31)$ ou $P'_{23}(31)$

$P_1(52)$, $P_{23}(52)$

$R_1(25)$, $R_2(25)$, $R_3(25)$, $R'_3(4)$, $R'_2(5)$

$P_1(53)$, $P_{23}(53)$

$R_1(26)$, $R_2(26)$, $R_3(26)$, $R'_2(7)$

$P_1(54)$, $P_{23}(54)$

$R_1(27)$, $R_2(27)$, $R_3(27)$, $R'_2(9)$

$P_1(55)$, $P_{23}(55)$, $R'_1(10)$

$R_1(28)$, $R_2(28)$, $R_3(28)$, $R'_1(11)$

$P_1(56)$, $P_{23}(56)$

$R_1(29)$, $R_2(29)$, $R_3(29)$

$P_1(59)$, $P_{23}(57)$

$R_1(30)$, $R_2(30)$, $R_3(30)$, $R'_1(14)$, $R'_2(14)$, $R'_3(14)$.

$P_1(58)$, $P_{23}(58)$

$R_1(31)$, $R_2(31)$, $R_3(31)$

$P_1(59)$, $P_{23}(59)$

$R_1(32)$, $R_2(32)$, $R_3(32)$, $R'_3(17)$, $R'_2(17)$

$P_1(60)$, $P_{23}(60)$, $R'_1(15)$

$R_1(33)$, $R_2(33)$, $R_3(33)$

$R_1(34)$, $R_2(34)$, $R_3(34)$, $R_3(20)$

Tableau 25

Etude du profil de la bande R pour différentes températures

Les valeurs marquées d'un astérisque correspondent au maximum d'intensité.

K"	2000°K	3000°K	4000°K	5000°K	6000°K
18	39,56				
19	39,61*				
20	39,48				
21	38,59				
22	37,65	47,31			
23		47,47			
24		47,48*			
25		47,32	54,28	58,33	
26		47,17	54,51	59,68	
27		46,74	54,74*	60,17	
28		46,03	54,65	60,46	
29				60,74	
30				60,90	
31				60,97*	
32				60,85	
33				60,64	
34				60,38	66,34
35				59,95	66,52*
36					66,39
37					66,12

cyanogène-oxygène le maximum a lieu pour K" = 27, ce qui donne une température moyenne des radicaux carbonés dans la flamme égale à 4000 ± 200°K. La température obtenue est donc du même ordre de grandeur que celle des radicaux CN.

CHAPITRE VI

MESURE DE LA TEMPERATURE DE ROTATION DE NH.

Le spectre de NH que nous observons est dû à la transition $^3\Pi - ^3\Sigma$. Cette dernière correspond au cas b de HUND (41). Les règles de sélection $\Delta K = 0 \pm 1$ et $\Delta K = \Delta J$ (si $\Delta K \neq \Delta J$ les raies sont très faibles) limitent le nombre de branches à 9. Cette transition a été étudiée par FUNKE (41) et DIXON (61) et les facteurs d'intensité ont été fournis par NOLAN et JENKINS (42).

Les trois branches Q_1, Q_2 et Q_3 donnent une série de raies très serrées non séparées dans nos conditions expérimentales. On observe deux taches intenses correspondant à la superposition de ces trois branches pour les bandes 0,0 et 1,1 à 3360 Å et 3270 Å.

Nous travaillerons donc sur les branches P et R. Certaines raies des branches R de la bande 0-0 sont superposées à des raies des branches R de la bande 1-1. Seules un certain nombre de raies des branches R sont donc utilisables, comme on l'a noté dans le tableau 26

Tableau 26

K"		ν cm^{-1}	Raies superposées
1	R_1	29809,84	
	R_2	29832,61	R_3 (4) de 1 - 1
	R_3	29843,20	R_1 (2) de 0 - 0
2	R_1	29846,17	R_3 (1) de 0 - 0
	R_2	29863,31	-
	R_3	29873,10	R_1 (6) de 1 - 1
3	R_1	29881,18	R_2 (6) de 1 - 1
	R_2	29894,10	-

tableau 26 (suite)

	R_3	29902,89	R_1 (7) de 1 - 1
4	R_1	29915,22	R_3 (7) de 1 - 1
	R_2	29925,24	-
	R_3	29932,69	R_1 (8) de 1 - 1
5	R_1	29948,34	-
	R_2	29956,65	-
	R_3	29962,96	R_1 (9) de 1 - 1
6	R_1	29981,04	-
	R_2	29987,90	R_1 (10) de 1 - 1
	R_3	29993,36	R_3 (10) de 1 - 1
7	R_1	30013,08	R_1 (11) de 1 - 1
	R_2	30018,96	R_3 (11) de 1 - 1
	R_3	30023,69	-
8	R_1	30044,72	R_3 (12) de 1 - 1
	R_2	30049,57	-
	R_3	30053,75	-
9	R_1	30075,70	-
	R_2	30079,84	-
	R_3	30083,51	R_2 (14) de 1 - 1
10	R_1	30105,94	R_1 (15) de 1 - 1
	R_2	30109,47	R_3 (15) de 1 - 1
	R_3	30112,76	-

L'examen de ce tableau et de l'enregistrement microphotométrique (figure 18) montre que seule dans nos conditions de température la branche R_2 nous permet d'appliquer la méthode d'iso-intensité.

Certaines raies des branches P de la bande 0-0

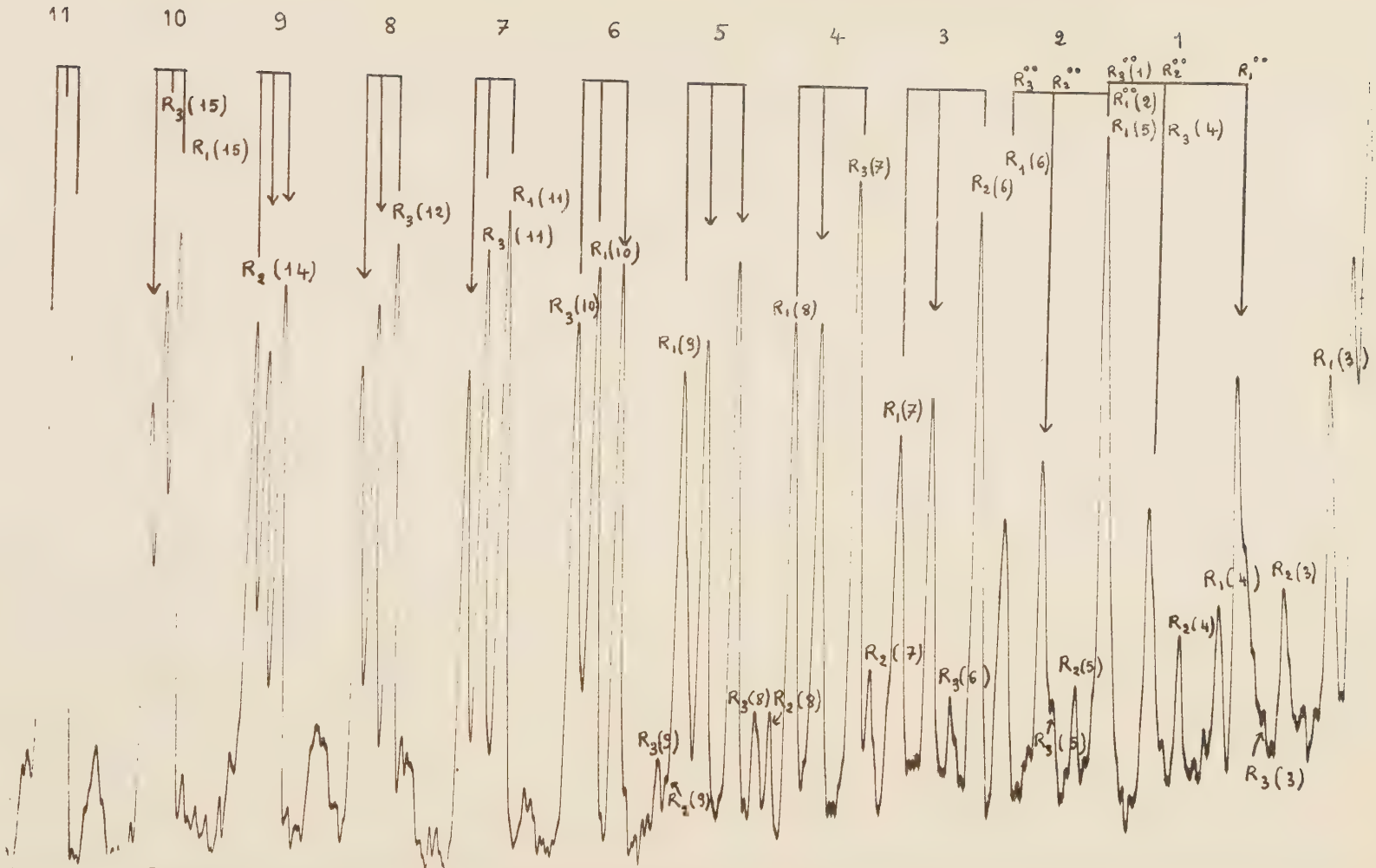


Figure 18 : Enregistrement microphotométrique des trois branches R de la bande 0,0 du système $^3\Pi - {}^3\Sigma$ de NH.

sont également superposées avec des raies des branches Q de la bande 1-1. De plus, les raies des branches P ne sont observables qu'à partir de K" = 5.

Tableau 27

K"		ν cm^{-1}	Raies superposées
5	P_3	29609,71	Q_1 (18) de 1 - 1
	P_2	29601,20	Q_2 (19) -
	P_1	29588,46	Q_1 (20) -
6	P_3	29575,32	-
	P_2	29568,11	Q_3 (22) de 1 - 1
	P_1	29558,07	Q_3 (23) -
7	P_3	29541,78	-
	P_2	29535,55	-
	P_1	29527,48	Q_3 (25) de 1 - 1
8	P_3	29508,82	Q_3 (26) -
	P_2	29503,43	-
	P_1	29496,69	-
9	P_3	29476,32	-
	P_2	29471,71	Q_3 (28) de 1 - 1
	P_1	29466,00	-
10	P_3	29444,23	-
	P_2	29440,20	-
	P_1	29435,46	-
11	P_3	29412,70	-
	P_2	29409,08	Q_3 (31) de 1 - 1
	P_1	29405,06	Q_1 (31) et Q_2 (31) de 1 - 1

En examinant le tableau 27 et l'enregistrement

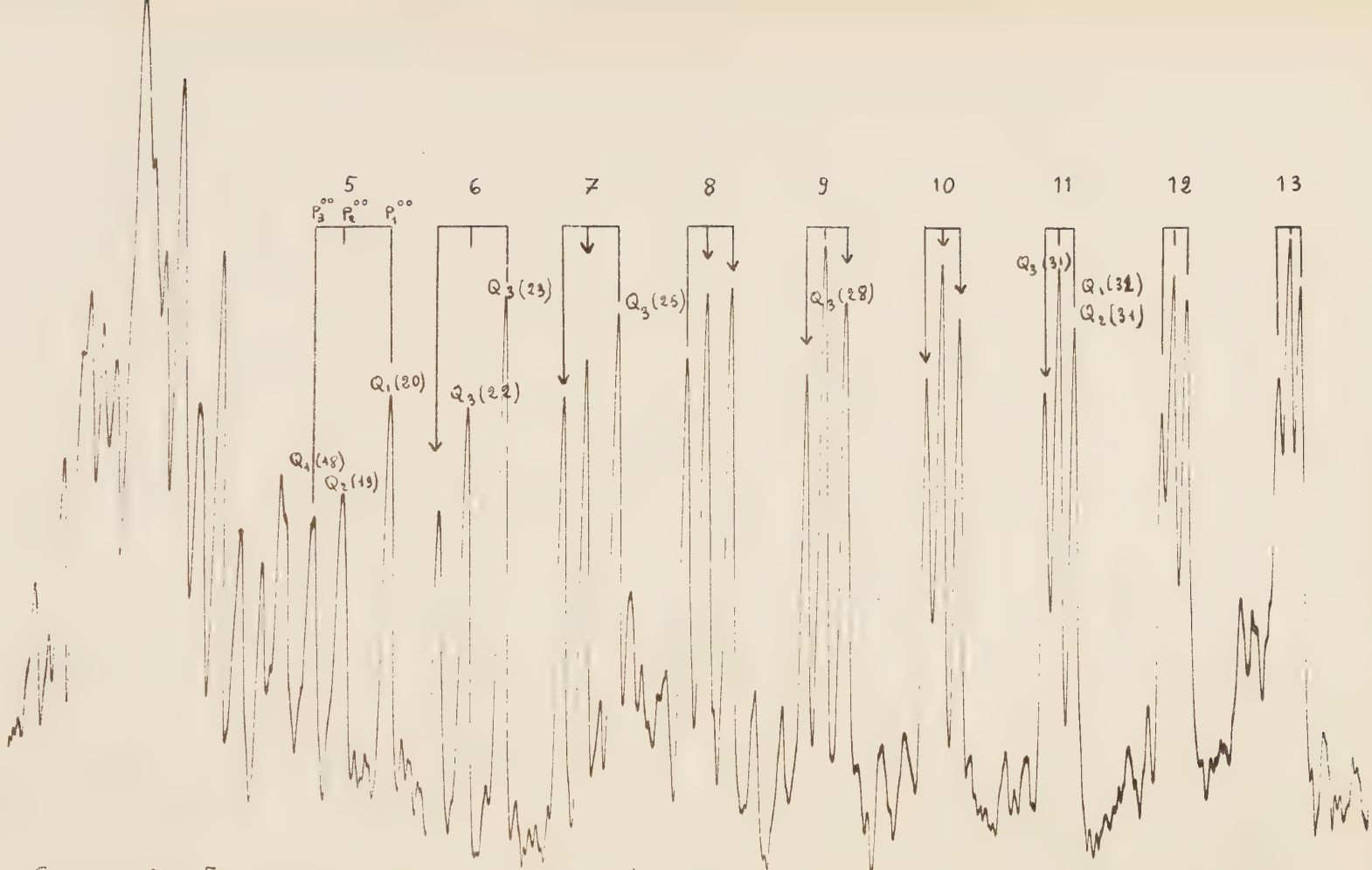


Figure 19 : Enregistrement microphotométrique des trois branches P de la bande 0,0 du système $^3\Pi - {}^3\Sigma$ de NH.

microphotométrique (figure 19) on voit que la mesure n'est pas possible pour les branches P_1 et P_2, car on n'a pas suffisamment de valeurs de chaque côté du maximum d'intensité pour utiliser la méthode d'iso-intensité, mais la méthode est applicable à la branche P_3.

En conclusion, avec le spectrographe dont nous disposons, seules les branches R_2 et P_3 sont utilisables.

Les facteurs d'intensité et les expressions de l'énergie sont pour ces deux branches :

R_2 $\quad i = \dfrac{(J^2-1)\,(J+1)}{J^2}$ $\quad$ avec $J = K''+1$

$$i = \frac{K''(K''+2)^2}{(K''+1)^2}$$

$$E_{R_2} = hc\ Bv\ (K''+2)(K''+1)$$

P_3 $\quad i = \dfrac{(2J+1)\,(2J+7)}{2J+5}$ $\quad$ avec $J = K''-1$

$$i = \frac{(2K''-1)\,(2K''+5)}{2K''+3}$$

$$E_{P_3} = hc\ Bv\ (K''-1)\ (K''-2)$$

La température est alors donnée par les expressions :

$$T_{R_2} = \frac{hc\ Bv}{k} \cdot \log e \cdot \frac{(K''_1+2)(K''_1+1)-(K''_2+2)(K''_2+1)}{\log \dfrac{K''_1(K''_1+2)^2}{(K''_1+1)^2} - \log \dfrac{K''_2(K''_2+2)^2}{(K''_2+1)^2}}$$

$$T_{P_3} = \frac{hc\ Bv}{k}.\log e.\ \frac{(K''_1-1)(K''_1-2) \quad - \quad (K''_2-1)(K''_2-2)}{\log \dfrac{(2\ K''_1-1)(2\ K''_1+5)}{2\ K''_1+3} - \log \dfrac{(2K''_2-1)(2K''_2+5)}{2\ K''_2+3}}$$

La température de rotation que l'on obtient est 3500±500°K pour la flamme de prémélange et de 3000±300°K pour la flamme de diffusion dans l'oxygène. Cette température est, à la précision des mesures près, identique pour les deux branches.

Etude théorique des branches R_2 et P_3 de la bande 0-0, du système $^3\Pi - {}^3\Sigma$ de NH.

Les intensités théoriques des raies de la branche R_2 sont calculées d'après la formule :

$$I_{R_2} = \frac{K''(K''+2)^2}{(K''+1)^2}\, e^{-\frac{hc\ Bv\ (K''+2)(K''+1)}{k\,T}}$$

Les résultats sont résumés dans le tableau 28 et la fig.20

Tableau 28

T°K	1000	2000	3000	4000	5000
K"					
1	1,95	2,10	2,15	2,17	2,19
2	2,69	3,09	3,24	3,32	3,37
3	2,94	3,66	4,01	4,17	4,27
4	2,85	4,06	4,56	4,83	5,01
5	2,54	4,15	4,90	5,32	5,58
6	2,11	4,15	5,14	5,64	6,03
7	1,64	3,81	5,14	5,81	6,32
8	1,21	3,44	4,89	5,83	6,48
9	0,83	3,01	4,60	5,72	6,50
10	0,54	2,53	4,25	5,49	6,40
11	0,34	2,08	3,82	5,18	6,21
12	0,19	1,64	3,35	4,79	5,93

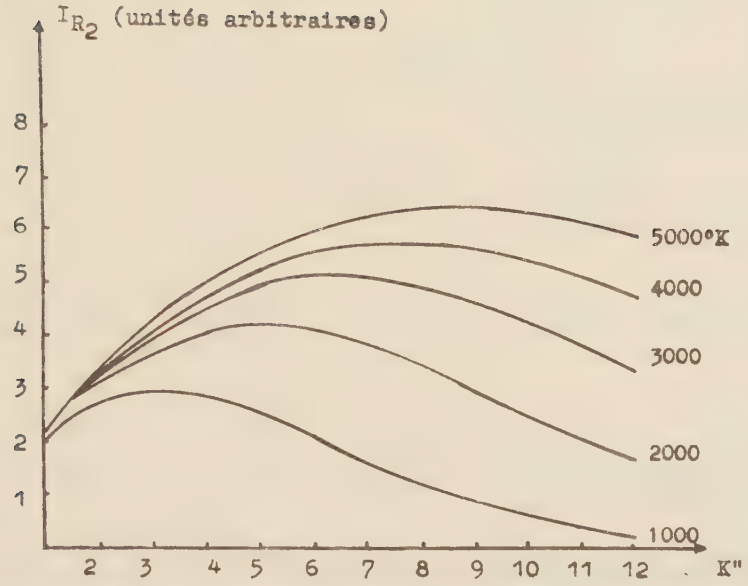


Figure 20 : Intensité théorique des raies de la branche R_2 pour différentes températures.

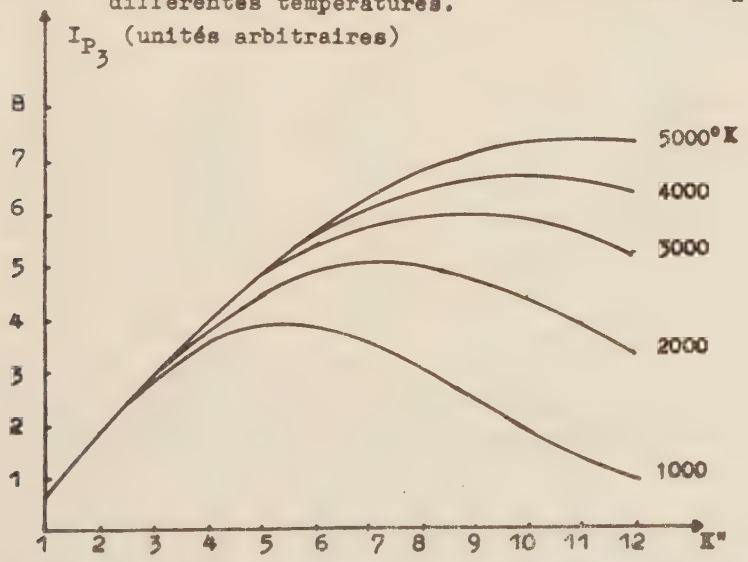


Figure 21 : Intensité théorique des raies de la branche P_3 pour différentes températures.

Avec la dispersion de notre instrument nous ne pouvons effectuer les mesures que sur les raies K" = 2, 3, 4, 5, 8 et 9 (cf. tableau 26).

Les intensités des raies de la branche P_3 sont données par la formule :

$$I_{R_2} = \frac{K''(K''+2)^2}{(K''+1)^2} e^{-\frac{hc\ Bv(K''+2)(K''+1)}{kT}}$$

Les résultats sont résumés dans le tableau 29 et la fig.21

Tableau 29

T°K	1000	2000	3000	4000	5000
K"					
1	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
2	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86
3	5,83	5,97	6,01	6,04	6,06
4	7,18	7,71	7,89	7,99	8,04
5	7,84	9,02	9,45	9,67	9,82
6	7,81	9,86	10,67	11,10	11,35
7	7,19	10,22	11,49	12,18	12,62
8	6,20	10,15	11,94	12,97	13,61
9	5,01	9,66	12,01	13,41	14,32
10	3,82	8,88	11,77	13,55	14,72
11	2,74	7,89	11,27	13,38	14,88
12	1,88	6,82	10,47	12,97	14,75

Cinq raies seulement sont utilisables d'après le tableau 27 (K" = 6, 7, 9, 10 et 11).

Nous avons tracé pour les branches R_2 et P_3 les courbes représentant en fonction de la température les valeurs des nombres quantiques correspondant au maximum d'intensité (figure 22 et 23). Nous voyons aussi

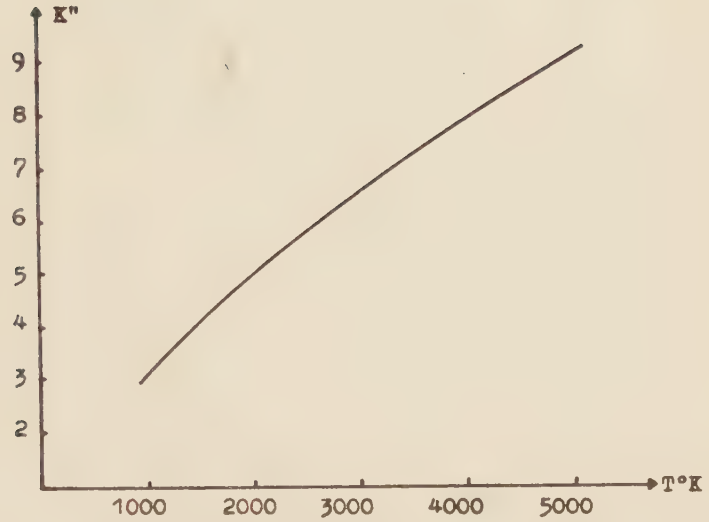


Figure 22 : Valeur de K" correspondant au maximum d'intensité pour différentes températures (branche R_2).

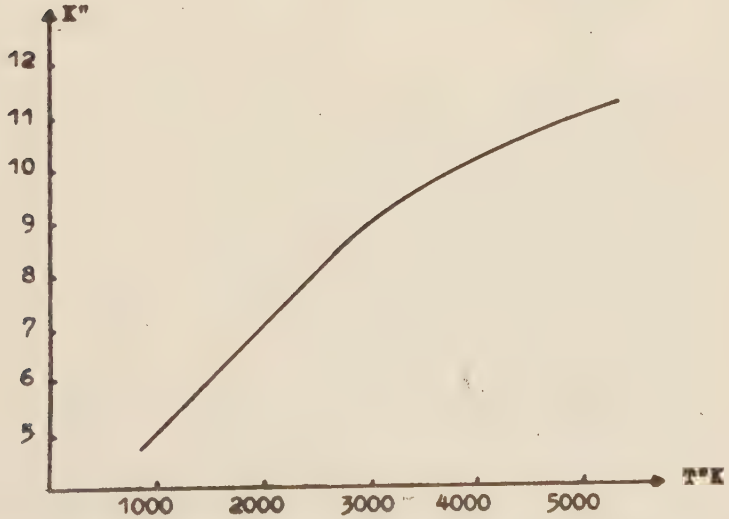


Figure 23 : Valeur de K" correspondant au maximum d'intensité pour différentes températures (branche P_3).

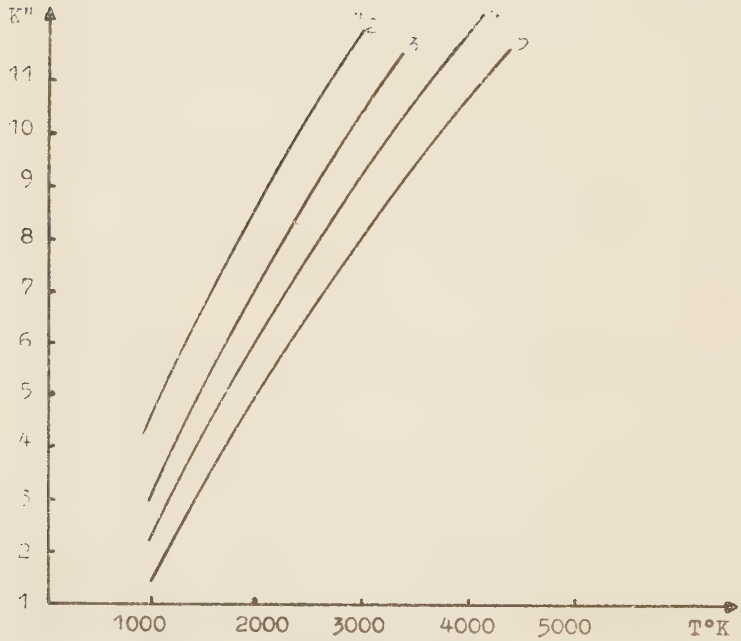


Figure 24 : Réseau des courbes $K''_{R_2}(T)$ pour des valeurs de K''_{R_2} comprises entre 2 et 5.

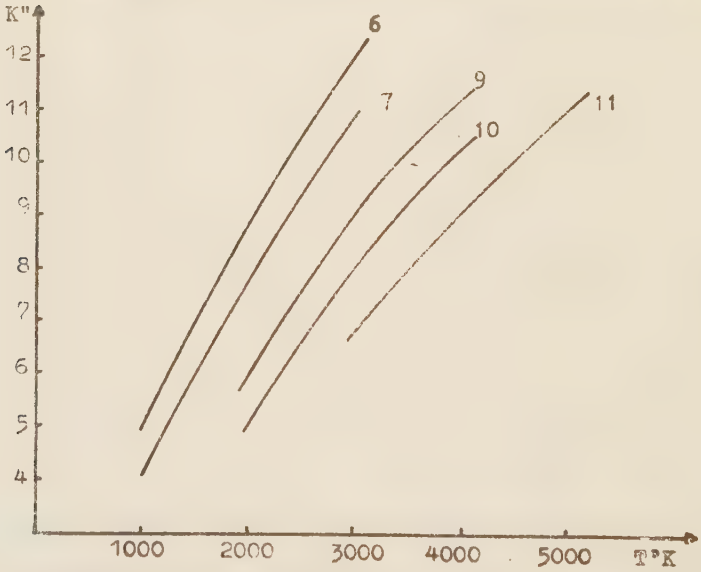


Figure 25 : Réseau des courbes $K''_{P_3}(T)$ pour des valeurs de K''_{R_2} égales à 6,7,9,10,11.

qu'à une erreur d'une unité sur K correspond une incertitude de 1000° sur la température. Les mesures sont possibles pour des températures inférieures à 4000° à 5000°K. Il est également possible de tracer comme nous l'avons fait précédemment le réseau de courbes qui donne pour chacune des composantes de rotation $2 < K'' < 5$ de la branche R_2 la variation avec la température du nombre quantique de la raie d'égale intensité dans la même branche (figure 24). Des courbes analogues ont été tracées pour des composantes de rotation convenablement choisies de la branche P_3 (figure 25). L'examen de ce réseau de courbes nous montre que moyennant les raies que nous pouvons utiliser les mesures de température ne sont possibles que pour :

P_3 de 1500 à 5000°K

R_2 température inférieure à 3300°K

Nous travaillons dans une région très voisine du maximum d'intensité et avec de faibles valeurs de K", ce qui explique la grande imprécision sur les résultats expérimentaux obtenus.

Nous avons de plus négligé des superpositions possibles avec les raies d'intercombinaison $^{R}Q_{21}$, la première raie de cette branche à 29807,26 cm^{-1} est très nettement visible sur nos clichés. Cette superposition risque de déplacer le maximum d'intensité de la branche R_2 du côté des faibles valeurs de K", ce qui correspond à une diminution de la température mesurée.

On peut donc dire en résumé que la mesure de la température de rotation de NH ne peut être précise dans nos conditions expérimentales.

CHAPITRE VII

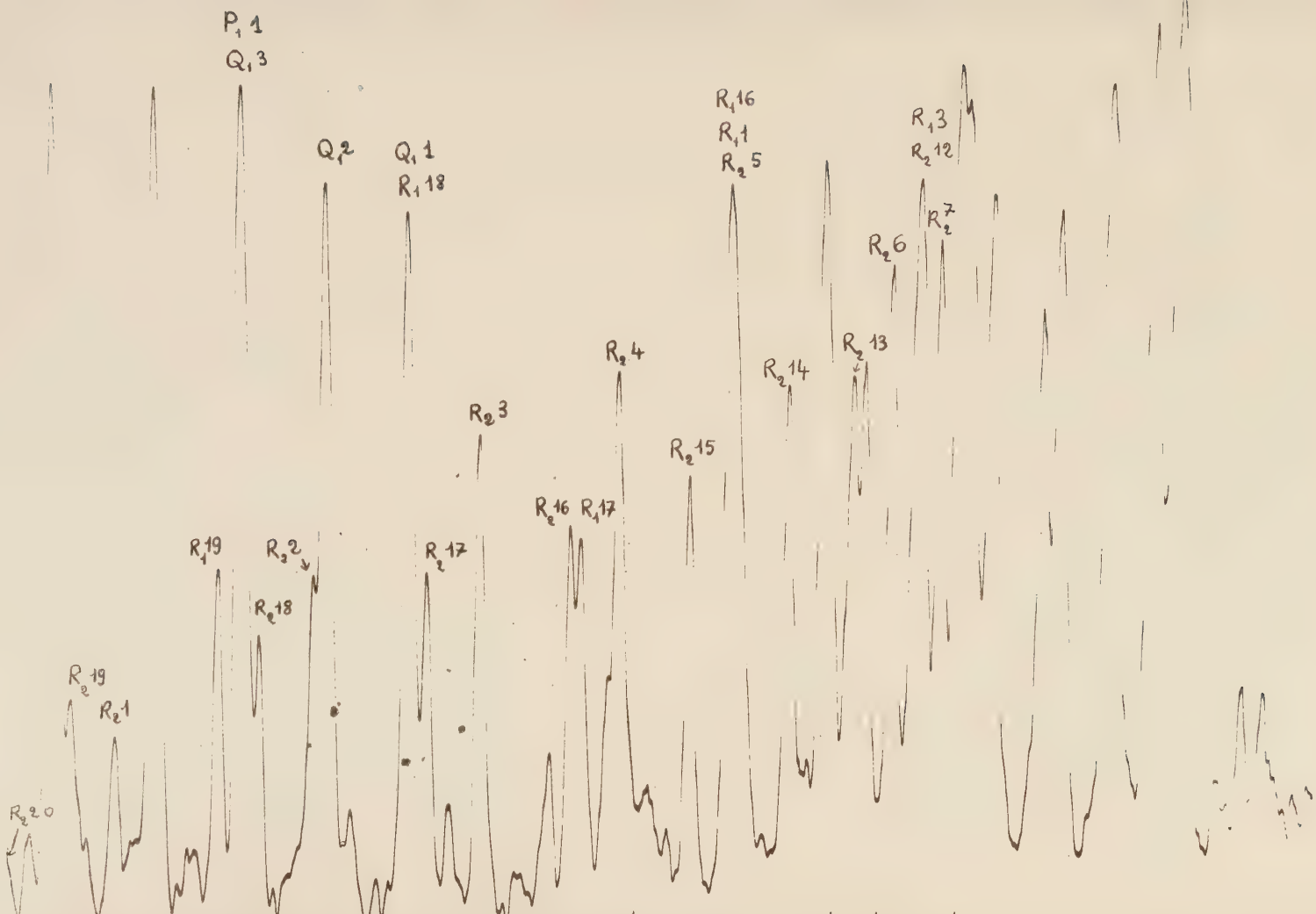
MESURE DE LA TEMPERATURE DE ROTATION DE OH

Dans la flamme cyanogène-oxygène le spectre du système $^2\Sigma - {}^2\Pi$ de OH est émis faiblement. Toutefois, lorsque l'on pose plusieurs heures (4 heures par exemple) les mesures deviennent possibles. L'émission de OH ainsi que celle de CN et NH est due aux impuretés contenues dans les gaz utilisés car lorsque l'on travaille en atmosphère d'oxygène cette émission persiste, elle est même accrue.

Ce système a été étudié par DIEKE et CROSSWHITE (43) et par BASS et BROIDA (44). Nous effectuons les mesures dans le domaine 3064-3090 Å où nous utilisons les deux branches R_1 et R_2. Certaines raies sont superposées aux raies des branches P_1 et Q_1 et seules quelques raies sont utilisables comme nous le montre l'enregistrement. On peut très facilement appliquer la méthode d'iso-intensité, car DIEKE et CROSSWHITE ont tracé pour la branche R_2 (K_2 = 1, 2, 3 et 4) les courbes donnant les valeurs de la température en fonction du nombre quantique des raies d'égale intensité $R_1 (2 \leqslant K_1 \leqslant 26)$. Il suffit donc de déterminer pour une valeur de K_2 la valeur de K_1 pour laquelle les raies ont même intensité; connaissant K_1 on en déduit immédiatement la température (figure 26).

Les températures obtenues dans le cas d'une flamme stoechiométrique pour différentes valeurs du couple K_1 et K_2 sont données dans le tableau ci-dessous :

K_1	K_2	T
2	17	3250
3	14,3	3050
4	14,9	3250



igure: 26 Enregistrement microphotométrique de la bande 0,0 du système $^2\Sigma - {}^2\Pi$ de OH.

Nous obtenons une température de l'ordre de 3200°K. Cette température très nettement inférieure à la température de rotation de CN s'explique par ce fait que l'émission de OH a lieu dans toute la flamme, dard et panache, donc dans des régions de températures plus ou moins élevées. Nous obtenons ainsi une température moyenne de la flamme totale alors qu'au contraire le spectre de CN n'est émis que dans le dard et la température mesurée dans ce dernier cas est la température moyenne du dard.

CHAPITRE VIII

COMPARAISON DES DIFFERENTS RESULTATS RELATIFS A LA TEMPERATURE DE LA FLAMME CYANOGENE-OXYGENE

1°/ Si l'on compare les températures expérimentales obtenues par différentes méthodes pour le mélange stoechiométrique, on voit qu'il existe une assez bonne correspondance entre ces différents résultats et la valeur théorique. Les pertes thermiques sont donc sans doute très faibles et l'équilibre entre l'énergie d'excitation électronique et de rotation est sensiblement atteint dans la zone de réaction.

T_R CN	= 4500°K ± 100°K	T_R^* CN = 4250°K ± 50°K	
T_e	= 4640°K ± 150°K		(19)
T_R C_2	= 4700°K ± 400°K		(17)
T_R^* C_2	= 4000°K ± 200°K		
T_V CN	= 4800°K ± 200°K		(17)

Les températures marquées d'un astérisque sont des températures moyennes de rotation, la mesure de température ayant été faite en utilisant l'émission de toute la flamme.

La température moyenne de rotation de OH est 3200°K pour la flamme stoechiométrique. Elle est sensiblement plus faible car l'émission de ce radical a lieu essentiellement dans le panache.

2°/ Lorsque l'on s'éloigne du mélange stoechiométrique la concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux est moins bonne.

a) Pour les mélanges pauvres en C_2N_2 les températures

mesurées sont légèrement supérieures aux températures calculées, ce qui pourrait provenir du défaut dans l'équilibre :

$$O_2 \rightleftarrows 2\,O$$

qui devient ici prépondérant.

b) Pour les mélanges riches en C_2N_2 la température mesurée est supérieure à celle que laissait prévoir le calcul; ceci provient peut-être d'une diffusion préférentielle de l'oxygène de l'air. Nous avons vu expérimentalement que la diffusion de l'oxygène était très facile et que la température de la flamme du prémélange stoechiométrique est sensiblement identique à la température de la flamme de diffusion du cyanogène dans l'oxygène. Cependant, dans tous les cas la correspondance entre les résultats théoriques et expérimentaux reste assez satisfaisante.

Remarques :

1°/ En envoyant du fer pentacarbonyle dans le circuit du cyanogène et en faisant varier la quantité d'oxygène, l'excitation des raies du fer suit la courbe des températures expérimentales. Cette excitation diminue lentement lorsque l'on a un excès d'oxygène alors qu'au contraire elle tombe rapidement vers les mélanges riches en cyanogène.

2°/ La température de rotation de la flamme de diffusion du cyanogène dans l'oxygène est de 4400°K. Nous avons mesuré cette température en utilisant une gaine d'oxygène, cette température est pratiquement indépendante du débit d'oxygène. Ainsi les températures de la flamme de prémélange et de la flamme de diffusion dans l'oxygène sont très voisines, ce qui indique que la diffusion de l'oxygène s'effectue très facilement.

CHAPITRE IX

INFLUENCE SUR LA TEMPERATURE DE LA FLAMME DE L'INTRODUCTION D'EAU ET D'ACIDE ACETIQUE.

I - Flamme cyanogène-oxygène humide.

L'introduction d'eau dans une flamme diminue évidemment la température de celle-ci. L'étude de la température de la flamme cyanogène-oxygène humide a été faite par BAKER et VALLEE(45). Ceux-ci ont considéré dans l'établissement de leurs bilans thermiques séparément les deux équilibres :

$$C_2N_2 + O_2 \rightleftarrows \text{produits}$$

$$H_2O \rightleftarrows \text{produits de décomposition}$$

Il nous a paru plus judicieux de considérer l'équilibre global :

$$C_2N_2 + O_2 + x\ H_2O\ (l) \rightleftarrows \text{produits}$$

car les différents équilibres qui interviennent dépendent les uns des autres.

Nous employons toujours la même méthode pour résoudre le système d'équations, mais dans ce cas, les calculs sont longs, aucun des constituants (à l'exception de N) ne peut être négligé et nous ne pouvons présumer de la valeur des hypothèses de départ. Nous avons donc dû envisager un très grand nombre d'hypothèses, ce qui s'est avéré possible grâce à l'emploi d'un ordinateur IBM-1620. Nous avons fait trois séries d'hypothèses qui nous ont permis de délimiter des zones de plus en plus précises pour les valeurs des grandeurs admises initialement et nous avons terminé le calcul par des interpolations linéaires.

Les hypothèses de départ sont les valeurs du rapport :

$$R = \frac{PCO}{PCO_2}$$ et de la pression PH et le schéma utilisé est le suivant :

$$\frac{PCO}{PCO_2} = R$$

$$PO_2 = \left(\frac{K_7}{R}\right)^2$$

$$PO = (K_4\ PO_2)^{1/2}$$

$$PH$$

$$PH_2 = \left(\frac{PH}{K_9}\right)^2$$

$$PH_2O = \frac{PH_2 \cdot PO_2^{1/2}}{K_{11}}$$

$$POH = \frac{PH_2\ O\ K_{10}}{PH_2^{1/2}}$$

$$nH = PH + 2PH_2 + POH + 2PH_2O$$

$$nO = C\ n\ H$$

$$PCO + 2\ P\ CO_2 + 2\ PO_2 + PO + PNO + POH + POH_2 = C\ n\ H$$

$$S = 2\ PCO_2 + PCO = CnH - (2\ PO_2 + PO + POH_2 + POH + PNO$$

$$PCO_2 = \frac{S}{R + 2}$$

$$PCO = \frac{RS}{R + 2}$$

$$nN = nC$$

$$PNO + 2\ PN_2 + PN = PCO + PCO_2$$

$$PN_2 = \tfrac{1}{2}\ (PCO + PCO_2)$$

$$PN = (K_1\ PN_2)^{1/2}$$

$$PNO = K_5 (PN_2)^{1/2}\ (PO_2)^{1/2}$$

Nous avons fait un calcul par itération en négligeant PNO dans S et PN + PNO dans le calcul de PN_2, ce qui nous a permis de déduire des valeurs approchées de PN et PNO que nous avons portées ensuite dans S et PN_2. Nous avons alors recommencé deux fois ce cycle, puis nous avons calculé PCH et PNH à partir de PC, PH et PN.

Nous avons vérifié les deux équations :

$$\sum P = 1$$

$$\text{et } \frac{nH}{nN} = \text{Cte pour un mélange donné.}$$

Résultats : figures 27 à 34 et tableau 30

C : nombre de molécules d'eau pour une molécule d'oxygène.

Tableau 30

C	0,1	0,5	1	2
T°K	4150	3220	3040	2630
PN_2	0,305	0,261	0,234	0,197
PCO	0,616	0,470	0,399	0,290
POH_2	10^{-5}	$4,3 \cdot 10^{-2}$	0,116	0,266
POH	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
PH	$6 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
PH_2	$1 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	0,111
PNO	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
PO	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$
PO_2	$8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
PCO_2	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	0,105
PN	10^{-3}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-6}
PCH	10^{-8}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}
PNH	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-8}$

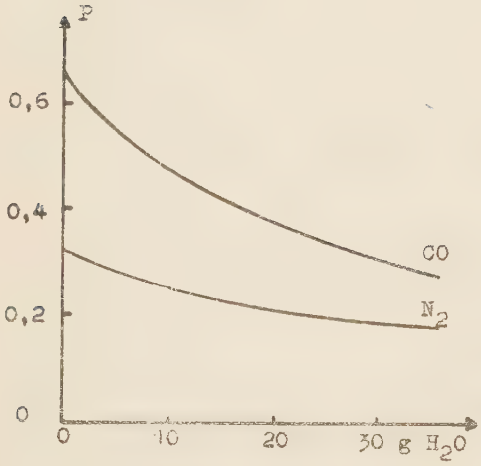


Figure 27

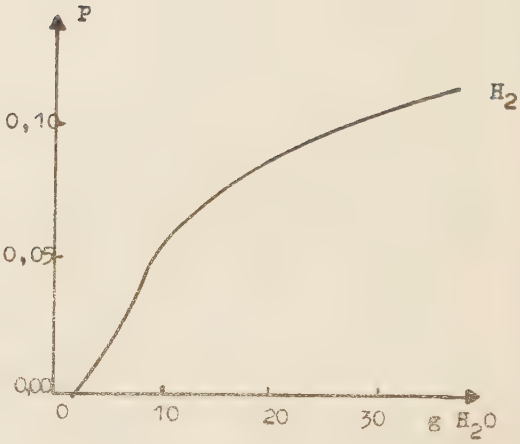


Figure 28 :

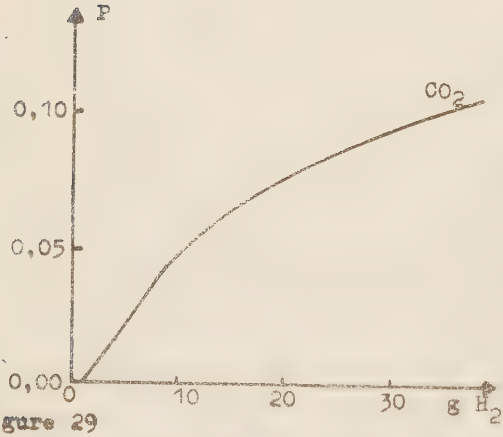


Figure 29

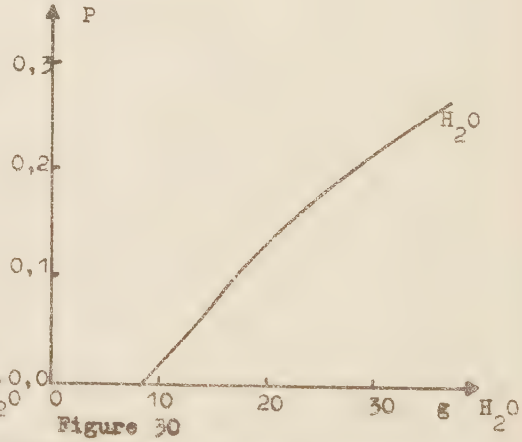


Figure 30

Pressions partielles de différents composés en fonction de la quantité d'eau introduite dans la flamme.

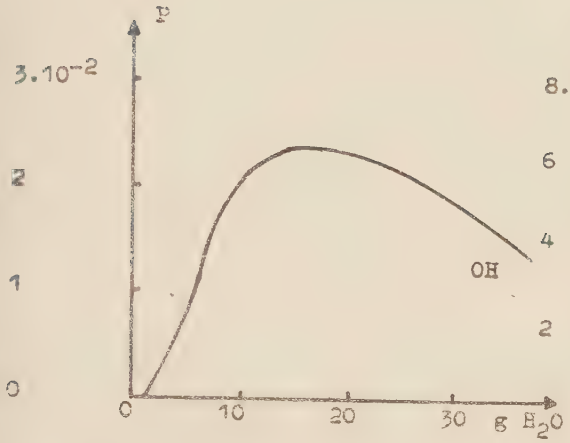


Figure 31 :

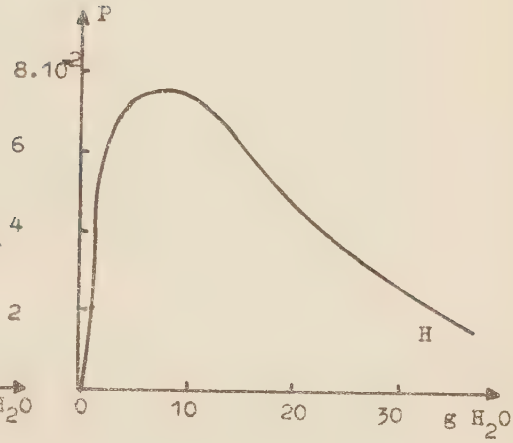


Figure 32

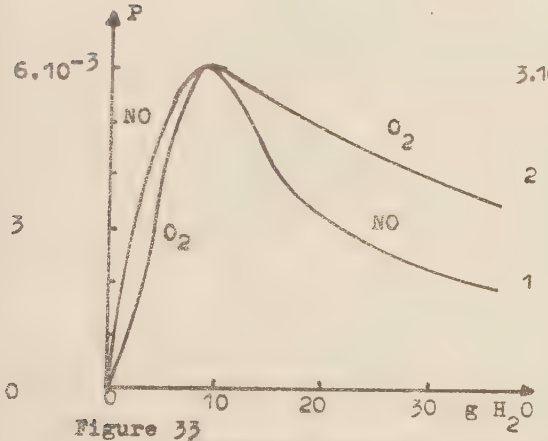


Figure 33

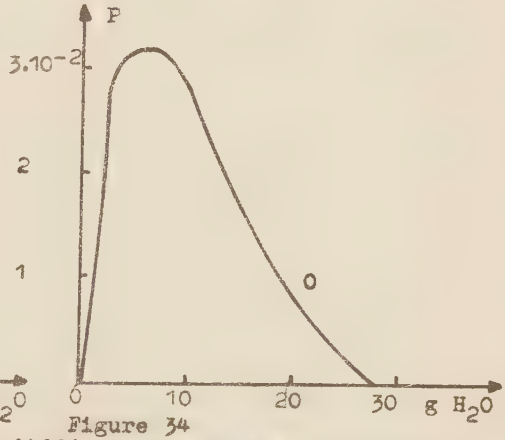


Figure 34

Pressions partielles de différents composés en fonction de la quantité d'eau introduite dans la flamme.

Nous voyons donc que l'introduction de l'eau dans la flamme dissipe une grande quantité d'énergie; aussi nous a-t-il paru intéressant de rechercher si dans les applications spectrochimiques un solvant autre que l'eau et dissipant moins d'énergie se révèlerait plus favorable; nous avons alors choisi l'acide acétique, car nous désirions un solvant organique ionisant, soluble dans l'eau, dont les chaleurs de vaporisation et de dissociation soient aussi basses que possible et dont la tension superficielle soit faible, ce qui devrait assurer une meilleure pulvérisation de la solution. Nous verrons expérimentalement que l'émission des éléments est effectivement accrue en milieu acétique par rapport au milieu aqueux.

Ceci peut s'expliquer en partie par l'augmentation de température de la flamme, mais J.B. ROBINSON (46) a proposé deux mécanismes différents pour les excitations en milieu aqueux et organique :

Solution aqueuse	Solution organique
↓	↓
ion dans l'eau pulvérisée	complexe organique dans le solvant organique
↓	↓
évaporation du résidu métallique hydraté	évaporation du solvant et combustion
↓	↓
déshydratation et réduction des atomes	l'additif brûle laissant les atomes
↓	↓
excitation et émission	excitation et émission

On pourrait imaginer que dans le cas du solvant organique et surtout pour des flammes très chaudes, l'évaporation du solvant est suivie d'une décomposition notable de celui-ci, puis de la combustion exothermique des produits de cette décomposition.

II - Calcul de la température de la flamme cyanogène-oxygène chargée d'acide acétique.

Nous avons alors 6 nouvelles inconnues : PH, PH_2, POH, POH_2, PCH, PNH, mais aussi 6 nouvelles équations, les 5 équations des équilibres et l'équation :

$$n_H = PH + 2\ PH_2 + POH + 2\ PH_2O + PCH + PNH$$

Pour des températures supérieures à 3500°K, nous sommes obligés de tenir compte de tous ces équilibres et de suivre le schéma que nous indiquons. Comme hypothèses de départ, nous avons choisi les valeurs de $\frac{PCO_2}{PC}$ et PH, ce qui nous permet de déduire immédiatement nH, d'où n_O, car nous connaissons n_C pour un mélange donné. En négligeant PNO, puis PCO_2, nous pouvons déterminer une valeur approchée de PCO, ce qui nous permet de calculer PCO_2 (qui est très faible comparativement à PCO). La valeur de PCO_2 ainsi obtenue permet de calculer une nouvelle valeur de PCO. Nous écrivons ensuite l'égalité $C'\ n_C = n_N$, d'où en négligeant PN et PNO nous déduisons PN_2 puis PN et PNO que nous réintroduisons dans le calcul pour calculer une nouvelle valeur de PN_2. Nous tenons compte ensuite de la valeur de PNO pour calculer une nouvelle valeur de PCO. Nous pouvons ainsi, en faisant suivant les valeurs des pressions calculées, plusieurs fois les calculs par itération, déterminer toutes les pressions partielles.

Pour les températures inférieures à 3500°K, un calcul complet nous montre que nous pouvons négliger un grand nombre de pressions partielles, seules quatre pressions restent importantes :

PH, PH_2, PN_2 et PCO.

$$\frac{PCO_2}{P_C} = R$$

$$PO_2 = \frac{K_3\ K_7}{K_4^{1/2}} \cdot \frac{PCO_2}{P_C}$$

$$PO = (PO_2 \cdot K_4)^{1/2}$$

$$PH$$

$$PH_2 = \left(\frac{PH}{K_9}\right)^2$$

$$PH_2O = \frac{PH_2 \cdot PO_2^{1/2}}{K_{11}}$$

$$POH = \frac{K_{10}\ PH_2O}{PH_2^{1/2}}$$

$$n_H = POH + PH + 2PH_2 + 2PH_2O$$

$$n_O = CnH$$

$$PCO + 2\ PCO_2 = CnH - (2\ PO_2 + PO + POH + POH_2 + PNO$$

$$PCO + 2\ PCO_2 \neq PCO$$

$$PCO_2 = \frac{PO_2^{1/2} \cdot PCO}{K_7} \longrightarrow PC = \frac{PCO_2}{R}$$

$$C'\ nC = nN$$

$$2\ P\ N_2 + PN + PNO = C'\ (PCO + PC + PCO_2)$$

$$PNO = K_5\ PN_2^{1/2}\ PO^{1/2}$$

$$PN_2$$

$$PN = (K_1 PN_2)^{1/2} \longrightarrow PCN = \frac{PC\ PN}{K_2}$$

Nous pouvons alors adopter un schéma beaucoup plus simple.

En posant : $PH = x$, d'où

$$PH_2 = \frac{x_2}{K^2_9}$$

il vient :

$$PCO = C\left[PH + 2P\,H_2\right] = C\left[x + \frac{2\,x^2}{K^2_9}\right]$$

$$PN_2 = \frac{C'}{2}\,PCO = \frac{C'C}{2}\left[x + \frac{2x^2}{K^2_9}\right]$$

Or $\quad PH + PH_2 + PCO + PN_2 = 1$

$$\frac{x^2}{K^2_9}(1 + 2C + CC') + x(1 + C + \frac{C'C}{2}) - 1 = 0$$

d'où l'on déduit x et à partir de là les pressions partielles des différents radicaux.

Nous vérifions ici les deux équations :

$$\sum P = 1$$

$$\frac{nO}{nC} = C''$$

Résultats :

Température pour un mélange contenant 1/5 CH_3COOH
T = 3960°K

$PH = 0,168$

$PH_2 = 0,013$

$PCO = 0,5825$

$PN_2 = 0,242$

$POH = 2.10^{-4}$

$PNO = 1,7.10^{-4}$

$PCN = 1,0.10^{-5}$

$PO = 1.10^{-3}$

$PCH = 6,4.10^{-7}$

$PNH = 1,0.10^{-6}$

Température pour le mélange à 3/5 CH_3COOH
T = 3600 à 3650°K

$PH = 0,226$

$PH_2 = 0,083$

$PCO = 0,525$

$PN_2 = 0,163$

$PO = 10^{-3}$

$PCH = 3,7.10^{-8}$

$PNH = 2,3.10^{-7}$

La figure 35 nous montre l'accroissement de température que l'on peut attendre de l'utilisation comme solvant de l'acide acétique à la place de l'eau dans les dosages spectrochimiques.

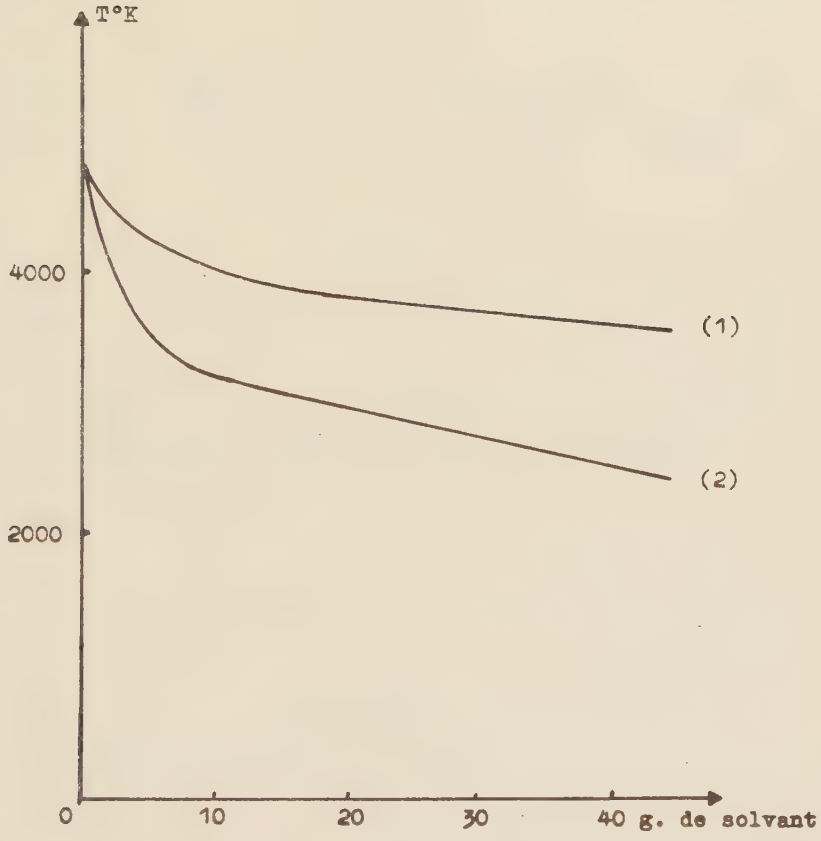


Figure 35 : Variation de la température de la flamme en fonction de la quantité d'eau (courbe 2), et de la quantité d'acide acétique introduit (courbe 1).

III - Gain théorique d'intensité dû à l'utilisation de l'acide acétique.

Nous avons vu que l'emploi de l'acide acétique comme solvant donne une flamme dont la température est supérieure à celle obtenue avec un poids égal d'eau. Nous avons noté d'autre part (49) une amélioration dans l'intensité de l'émission des corps étudiés par spectrophotométrie.

Il est à remarquer que l'eau introduite dans une flamme est en partie éjectée à l'extérieur alors que l'acide acétique qui participe à la combustion semble au contraire pénétrer presque en totalité dans la flamme.

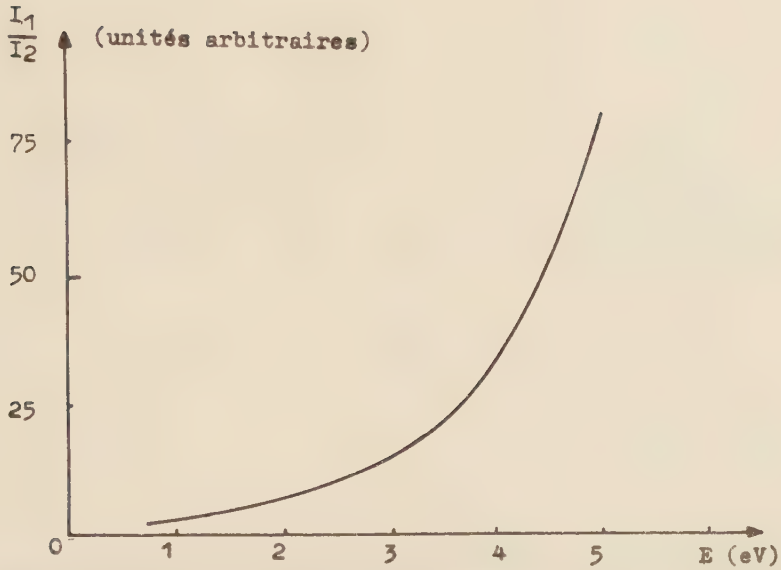
Si I_1 et T_1 représentent l'intensité de l'émission d'une raie et la température pour une flamme cyanogène-oxygène-acide acétique et I_2 et T_2 les mêmes grandeurs pour une flamme humide, dans laquelle on introduit un volume V de solution acétique ou aqueuse de concentration identique, on peut écrire :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{V}{V - \Delta V} \exp\left[\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

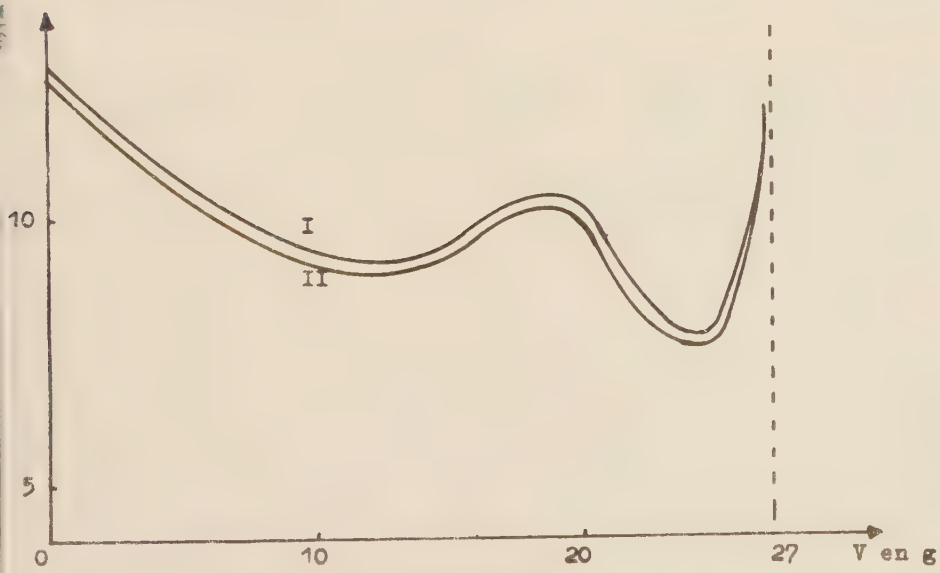
et désignant par ΔV la quantité d'eau éjectée hors de la flamme.

Si nous considérons la raie du calcium par exemple $\lambda = 4226$ Å, $E = 2,96$ eV et des quantités égales d'acide acétique et d'eau (27 g par exemple pour une molécule d'oxygène), le rapport $\frac{I_1}{I_2}$ en fonction du poids d'eau éjecté est représenté par la courbe I (figure 36). Si nous supposons que 20 % de l'acide acétique est également éjecté nous avons la courbe II (figure 36). Ces courbes représentent l'accroissement maximum d'intensité auquel on peut s'attendre en utilisant l'acide acétique au lieu de l'eau.

Si nous considérons des raies de potentiel d'excitation différents et que nous admettons que l'introduction



gure 37 : Variation du rapport des intensités d'une raie émise en solution acétique et aqueuse en fonction du potentiel d'excitation de cette raie.



ure 36 : Variation du rapport de l'intensité I_1 de la raie du calcium λ = 4226 Å émise en solution acétique à l'intensité I_2 émise en solution aqueuse en fonction de la quantité d'eau éjectée de la flamme.

du liquide est parfaite dans les deux cas, l'expression de $\frac{I_1}{I_2}$ en fonction de E serait alors :

$$\frac{I_1}{I_2} = \exp\left[\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

Si nous introduisons 27 g de solvant par exemple nous pouvons au moyen des courbes de la figure 35 déterminer les deux températures T_2 et T_1 correspondant au cas de l'acide acétique et au cas de l'eau, l'expression précédente devient alors :

$$\frac{I_1}{I_2} = \exp\,(0{,}876\ E)$$

avec E en électron-volt.

La figure 37 représentant cette expression, nous montre donc que l'amélioration de l'excitation due à l'emploi de l'acide acétique comme solvant est particulièrement sensible pour les hauts potentiels d'excitation.

Remarquons enfin que l'on suppose en traçant les courbes précédentes que les équilibres sont parfaitement vérifiés dans la flamme et que les conditions de pulvérisation n'interviennent pas, ce qui n'est jamais parfaitement réalisé.

DEUXIEME PARTIE

-:-:-

APPLICATION AU DOSAGE DE PLUSIEURS ELEMENTS DES TERRES RARES

APPLICATION AU DOSAGE DE PLUSIEURS ELEMENTS DES TERRES RARES

CHAPITRE I

PRINCIPE DE LA METHODE DE MESURE

Théorie de l'émission.

Soit I l'énergie émise par l'unité de volume d'un gaz pendant l'unité de temps. On a :

$$I = nh\nu$$

où n : représente le nombre d'atomes par unité de volume qui effectuent la transition considérée et

$h\nu$: l'énergie du photon émis.

Si N est le nombre d'atomes par unité de volume, le nombre d'atomes excités Nn à l'état d'énergie En est donné par la formule de BOLTZMANN :

$$Nn = \frac{N g_n e^{-\frac{En}{KT}}}{\sum_i g_I^i e^{-\frac{E_I^i}{KT}}}$$

g_n : poids statistique de l'état d'énergie En

g_I^i : poids statistique de l'état d'énergie Ei

T : température absolue

K : constante de BOLTZMANN

Lorsque KT ≪ Ei, les exponentielles du dénomina-

teur sont nulles sauf pour l'état fondamental :

$$Nn = N \frac{g_n}{g_o} e^{-\frac{En}{KT}}$$

Introduisons le coefficient de probabilité d'EINSTEIN Anm, qui est la probabilité de transition pendant l'unité de temps, de l'état Em avec émission spontanée du photon d'énergie $h\nu$.

Le nombre d'atomes qui effectuent la transition En $\longrightarrow$ Em a pour valeur :

$$n = Anm\ Nn = Anm \frac{g_n}{g_o} Ne^{-\frac{En}{KT}}$$

et $$I = Anm.N. \frac{g_n}{g_o} h\nu\ e^{-\frac{En}{KT}}$$

En supposant qu'il ne se produise aucune autoabsorption et en introduisant la pression partielle :

$P_M = N\ K\ T$, on peut écrire :

$$I = An\ m.P_M. \frac{h\nu}{KT}. \frac{g_n}{g_o} . e^{-\frac{En}{KT}}$$

Cette formule montre que :

a) L'intensité est proportionnelle à la pression partielle des atomes de métal dans la flamme,

b) L'émission est d'autant plus intense que le potentiel d'excitation est plus faible et que la température de la source est plus élevée.

Cette équation ne peut pas être appliquée dans le cas de sources où se manifestent une autoabsorption notable ni dans le cas où une réaction chimique modifie les conditions d'excitation.

Le résultat ci-dessus n'explique pas l'action

des radiations ultraviolettes provenant de la flamme elle-même ou d'une source extérieure, cette action correspondant à une augmentation de l'intensité de l'émission des éléments étudiés (46).

Etude quantitative de l'émission.

On sait que la densité optique d'un écran neutre, si φ_o est le flux lumineux incident et φ le flux lumineux après passage à travers l'écran, est :

$$D = \log \frac{\varphi_o}{\varphi}$$

Dans le cas où l'écran est une plaque photographique noircie examinée au moyen d'un microphotomètre, φ_o et φ sont proportionnels aux déviations Do et D du spot du galvanomètre.

La densité d'une raie spectrale est reliée à l'éclairement de la plaque par la formule :

$$D = \gamma \log \frac{Et^p}{a}$$

γ : facteur de contraste,
p : exposant de SCHVARZSCHILD,
a : inertie de l'émulsion.

Comme par ailleurs l'éclairement E produit par une radiation est proportionnel à la concentration C de l'élément responsable de cette émission, on peut écrire:

$$D = \gamma \log K \frac{Ct^p}{a}$$

La courbe log C = f(D) est donc une droite. Mais par suite des variations des conditions expérimentales (notamment fluctuations plus ou moins importantes du débit des gaz et surtout irrégularité de l'introduction de la solu- [illegible] la flamme), il est difficile d'employer une méthode [illegible] aussi utiliserons-nous le plus souvent la méthode de l'étalon interne proposée par GERLACH (47).

Nous choisirons comme étalon interne un élément émettant une radiation de longueur d'onde voisine de celle des raies ou bandes émises par la substance à doser. D'autre part, nous utiliserons des émulsions photographiques ayant un facteur de contraste γ aussi constant que possible dans le domaine spectral étudié; par suite, le facteur γ est pratiquement le même pour la raie étalon et pour les radiations émises par le corps à doser.

Au moyen d'un secteur tournant à échelon logarithmiques, on trace les courbes donnant la densité en fonction du logarithme du temps, soit Dx pour la raie de l'élément étudié, de concentration Cx dans la solution et D pour celle de l'élément étalon dont la concentration est C. Ces courbes dans la solution analysée sont des droites pour des densités comprises entre 0,3 et 1,8. Si l'on se place dans les parties rectilignes de ces caractéristiques et si les densités sont égales, c'est-à-dire si :

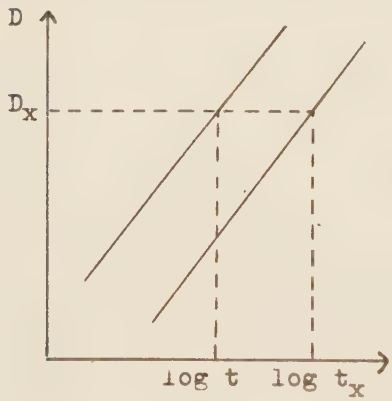


Figure 38

$$D = Dx,$$

on peut écrire :

$$\log \frac{KCx\ tx^p}{a} = \log \frac{K'C\ t^p}{a}$$

où $\log Cx = A + p\ (\log t - \log tx)$

A est une constante égale à

$$\log C - \log K + \log K'$$

On mesure directement sur le graphique la grandeur :

$$\log t - \log tx = \Delta s$$

La courbe $\log Cx = p\Delta s + A$

est une droite, tant que ne se manifeste aucune self-absorption, celle-ci n'apparaît d'ailleurs qu'aux fortes concentrations (en général supérieures à 500 ppm), ainsi que nous le verrons plus loin (figure 38).

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le brûleur.

Nous avons fait construire un brûleur du type de celui qui a été utilisé par FUWA, THIERS et VALLEE (48), figure 39. Le mélange cyanogène-oxygène pénètre par le capillaire C constitué par une aiguille d'acier inoxydable de 10 cm de longueur et de 0,3 mm de diamètre intérieur.

Trois vis V_1, V_2 et V_3 permettent d'amener l'aiguille dans l'axe du brûleur; la hauteur de l'aiguille peut être réglée au moyen d'un système écrou et contre-écrou B.

La tête du brûleur, réalisée en acier inoxydable est constituée d'un double manchon cylindrique dont le diamètre intérieur est d_I = 6 mm et le diamètre extérieur d_2 = 24 mm. La partie supérieure plane est percée d'une ouverture centrale circulaire ayant pour diamètre d_I et de 24 trous de 0,3 mm. de diamètre disposés suivant un cercle de même axe que l'ouverture centrale et de diamètre 15 mm. L'ensemble de ces petites ouvertures constitue un brûleur pilote annulaire entourant le brûleur principal ; la présence d'une flamme pilote se révèle en effet indispensable, la flamme principale étant soufflée lorsque le débit gazeux est élevé.

La vitesse de combustion du mélange stoechiométrique cyanogène-oxygène est basse, de l'ordre de 3 mètres par seconde. Or, dans notre capillaire, pour le débit utilisé de 0,5 litre-minute, la vitesse moyenne du mélange est voisine de 120 mètres-seconde, ce qui explique que la flamme centrale seule ne puisse se maintenir. Le détail de la tête du brûleur est représenté sur la figure 40.

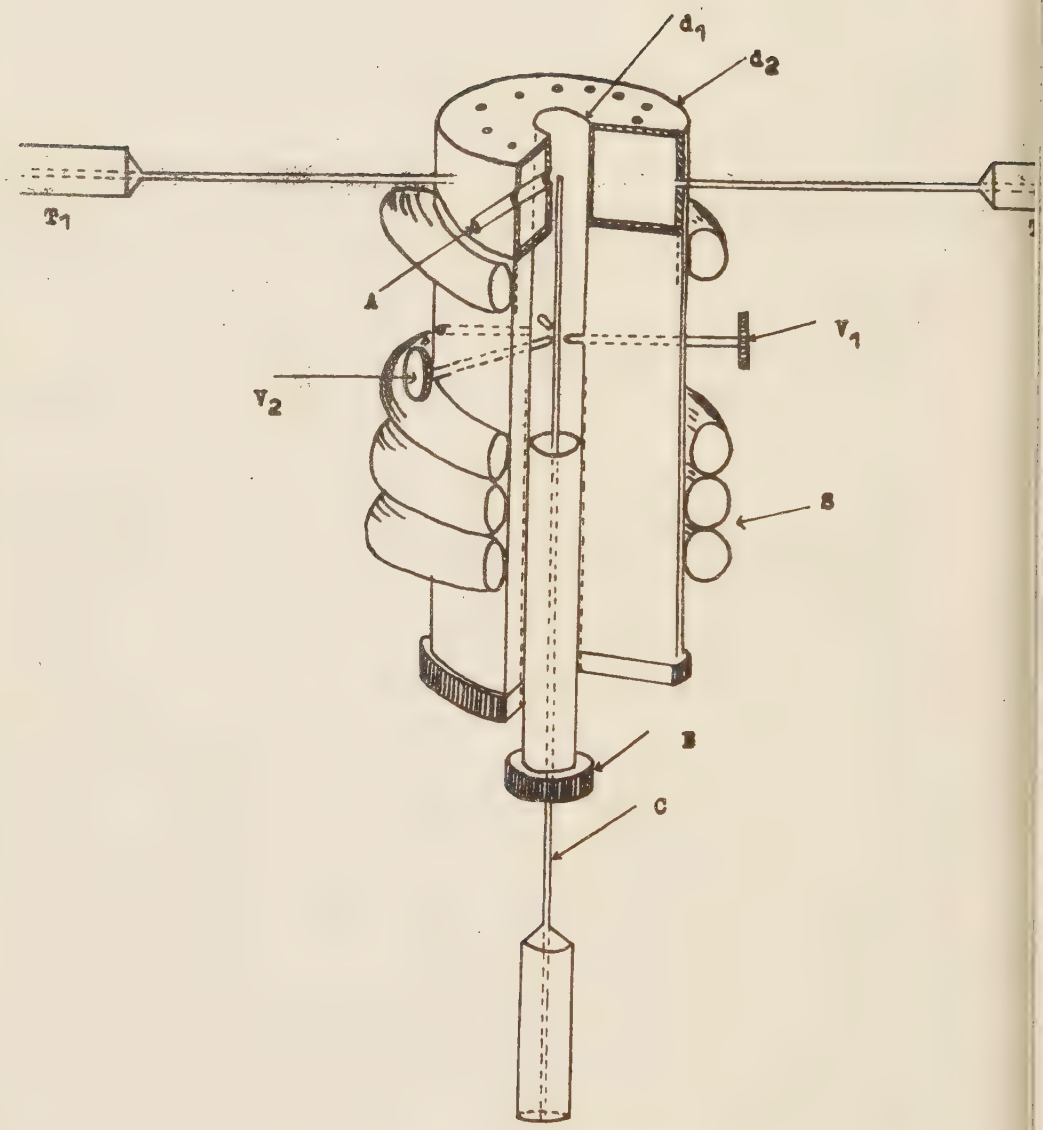


Figure 39 : Brûleur pour la flamme cyanogène-oxygène.

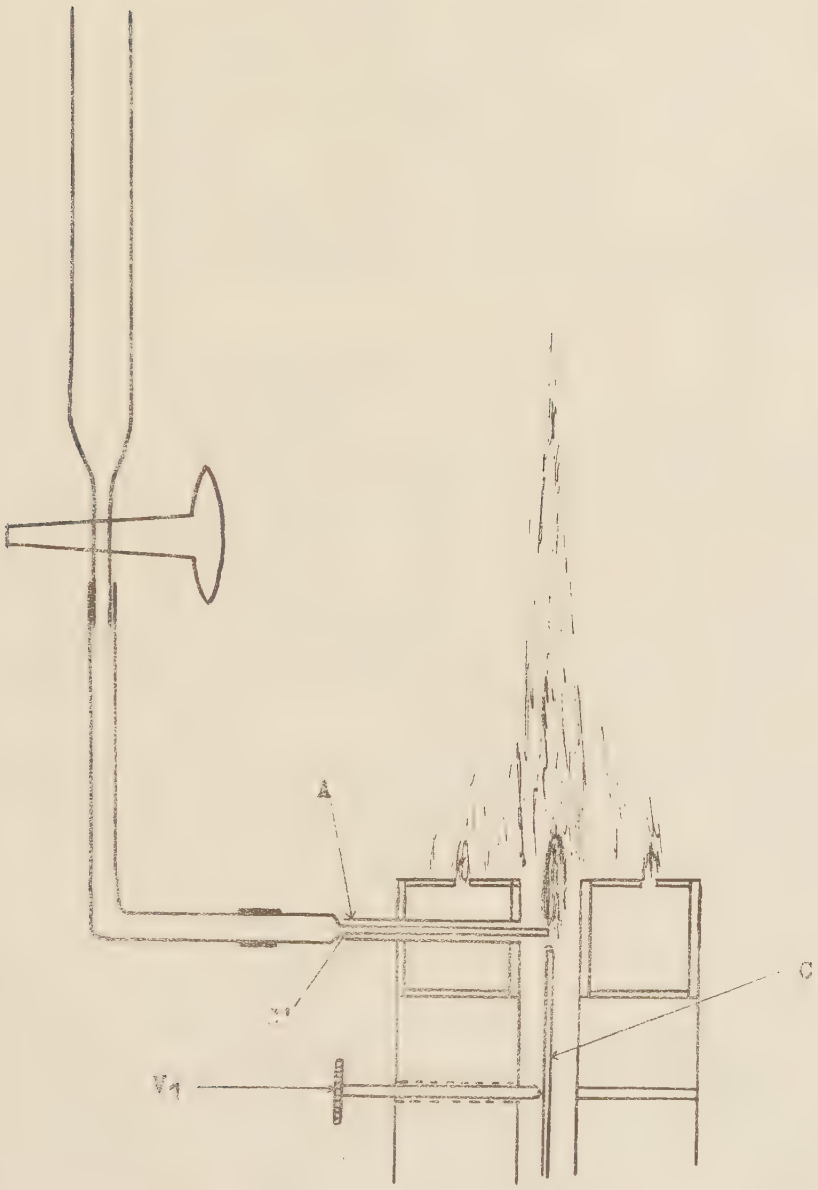


Figure 40 : Détail de la tête du brûleur

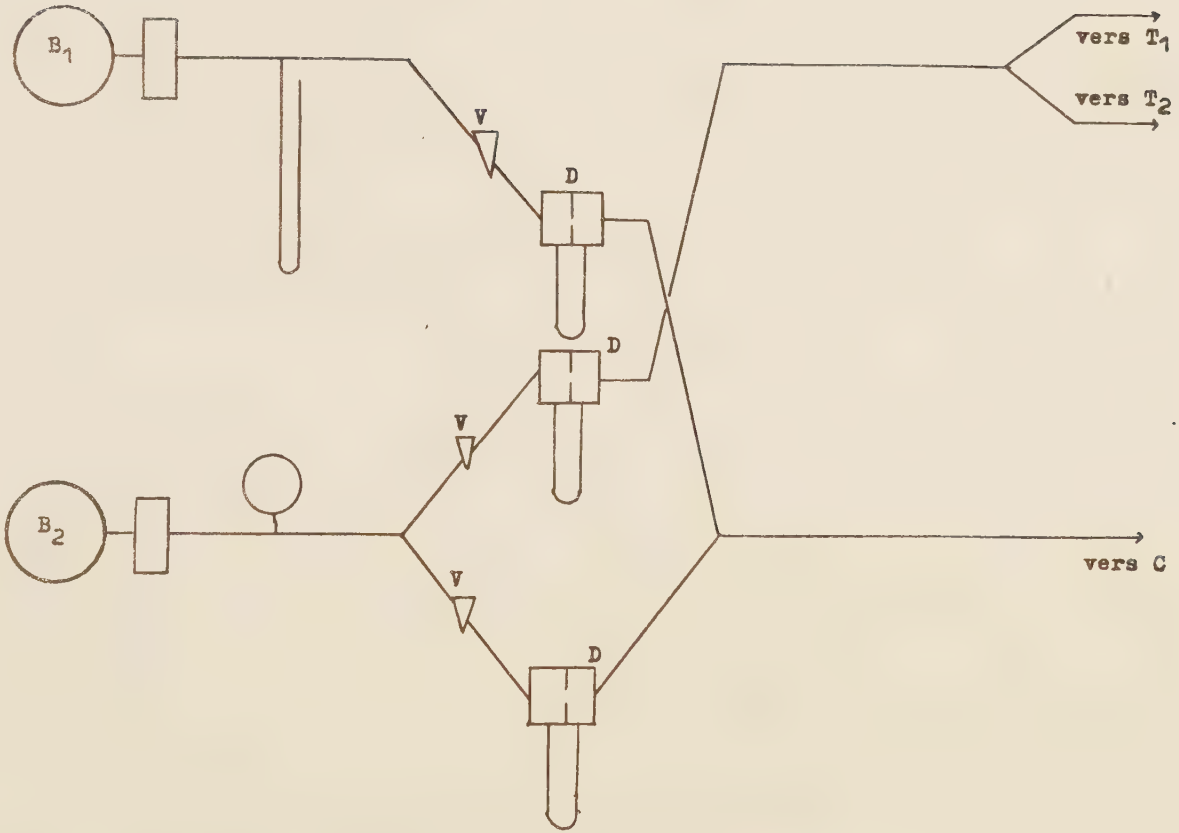


Figure 41 : Dispositif d'alimentation du brûleur.

Le refroidissement est assuré par une circulation d'eau dans un serpentin de cuivre S qui entoure le corps du brûleur. La solution est introduite dans la flamme au moyen d'un capillaire d'acier inoxydable C' logé à l'intérieur d'une aiguille d'acier A. La burette dans laquelle se trouve cette solution est reliée au capillaire par l'intermédiaire d'un petit tuyau de polychlorure de vinyle et d'un tube d'acier inoxydable soudé au capillaire C'.

Dispositif d'alimentation.

Ce dispositif (figure 41) comprend :

1°/ Les organes de stockage, une bouteille d'oxygène B_1 et une bouteille B_2 contenant du cyanogène liquide, munies chacune d'un détendeur à diaphragme.

2°/ Deux manomètres, l'un à air libre fixé sur la canalisation d'oxygène et l'autre métallique sur le circuit de cyanogène.

3°/ Des vannes de réglage à aiguille V et des débitmètres à diaphragme D montés sur les circuits d'alimentation de chacun des deux brûleurs.

Dispositif d'observation.

L'émission de la flamme a été analysée au moyen d'un spectrographe COUPRIE à optique de quartz d'ouverture f/20 donnant une dispersion de 11,5 Å/mm dans le domaine 3000-3500 Å et d'un spectrographe BII de la Société Générale d'Optique ouvert à f/4,7 dont la dispersion est de 48 Å/mm vers 5650 Å. Un secteur tournant à échelon était monté devant la fente de l'instrument.

Les spectres ont été enregistrés soit sur plaque photographique Supérpanchro-Lumière, soit sur plaques E_{II} et N_{II} Kodak et les temps d'exposition étaient compris entre 3 et 6 minutes suivant les cas.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LE CHOIX DU SOLVANT

La figure 42 représente pour deux solutions de chlorure de calcium de même concentration, l'une dans l'eau et l'autre dans un mélange de 90 % d'acide acétique et de 10 % d'eau, la variation de la densité optique de la raie λ = 4226,7 Å du calcium en fonction du volume de solution introduit dans la flamme par minute. Le montage optique était stigmatique et l'observation a été faite à la limite supérieure du dard. Le graphique montre qu'en solution acétique la densité optique de la raie de résonance du calcium est supérieure de 0,3 à la densité obtenue en solution aqueuse; il montre également que dans les deux cas l'intensité maximale est obtenue pour un taux d'introduction de la solution de 0,6 cm^3/mn.

Tableau 31

Solution	Vol. introduit en cm^3 en 2mn	Densité optique
aqueuse	2,00	0,19
	1,65	0,26
	1,15	0,28
	0,77	0,14
acétique	2,00	0,40
	1,80	0,65
	0,87	0,62

Les deux solutions précédentes ont été examinées dans la flamme oxyacétylénique au moyen du spectrophotomètre photoélectrique JOBIN et YVON. L'intensité de la raie λ = 4226,7 Å est alors environ 5 fois plus élevée que

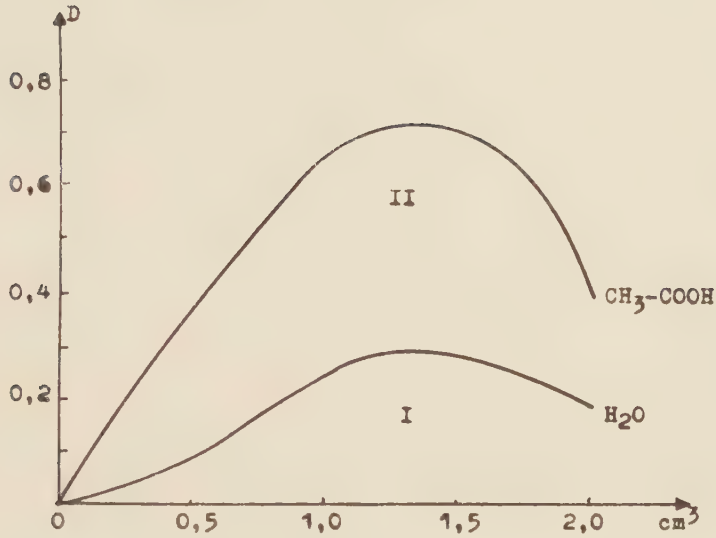


Figure 42 : Variation de la densité de la raie du calcium λ 4226,7 Å en fonction du volume de solution introduit
I - Solution aqueuse
II - Solution à 90 % d'acide acétique

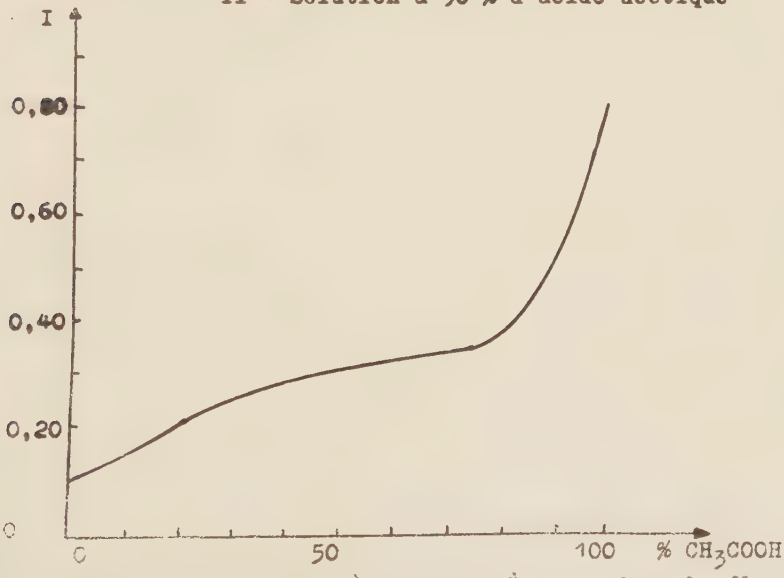


Figure 43 : Variation de la raie λ = 4226,7 Å du Ca dans la flamme oxyacétylénique en utilisant des solvants eau-acide acétique de concentrations variables.

pour la solution aqueuse.

Nous avons étudié dans la flamme oxyacétylénique des solutions de chlorure de calcium contenant 290 ppm de Ca avec des pourcentages différents d'eau et d'acide acétique. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 32 et représentés par la figure 43.

Tableau 32

Concentration en acide acétique	Intensité mesurée
0	10
10	15
20	20
30	25
40	28
50	30
60	32
70	34
80	37
90	53
100	79

En conclusion, on peut dire que les résultats expérimentaux confirment l'accroissement que l'on pouvait espérer théoriquement obtenir en remplaçant l'eau par un solvant organique.

CHAPITRE IV

SPECTRE DE LA FLAMME

PANNETIER (11) a analysé le spectre de la flamme cyanogène-oxygène et il a montré qu'il se composait uniquement des bandes de SWAN de la molécule de C_2 et du système violet de CN. Dans les expériences de PANNETIER les gaz avaient été purifiés avec le plus grand soin; ce n'était pas le cas pour les gaz dont nous nous servions, aussi avons-nous examiné le spectre dans nos conditions d'emploi.

Nous avons comparé l'émission de la flamme sèche à celle d'une flamme humide et d'une flamme chargée d'acide acétique. Pour ces deux dernières le liquide était introduit dans le brûleur dans les mêmes conditions que la solution à doser.

Le système violet de CN ($^2\Sigma - {}^2\Sigma$) est très intense dans le dard de la flamme sèche mais il l'est moins dans le cône extérieur; quant aux bandes de SWAN, elles n'apparaissent pas sur les spectrogrammes enregistrés avec un temps d'exposition de 4 mn. En revanche, on observe toujours la bande λ = 3064 Å de OH avec une faible intensité et dans le dard seulement, le système γ de NO ainsi que les bandes (0,0) et (I,I) du système $^3\Sigma - {}^3\Pi$ de NH et celles du système rouge de CN, ces deux dernières sont toujours très faibles.

Le tableau 33 permet de comparer qualitativement les intensités respectives des systèmes de bandes observés dans le spectre des trois flammes étudiées. Les spectres des flammes humide et acétique sont peu différents; toutefois, pour cette dernière, les intensités des bandes de NH et de CH sont dans le cône extérieur un peu plus fortes que pour la flamme humide et on observe d'autre

Tableau 33

Système de bandes (pose de 4 minutes)	Flamme sèche		Flamme humide		Flamme chargée d'acide acétique	
	Cône int.	Cône ext.	Cône int.	Cône ext.	Cône int.	Cône ext.
CN violet ($v'-v''=2,1,0,-1,-2$)	Très int.	Moy.	Très int.	Moy.	Très int.	Moy.
CN rouge ($v'-v''=3$)	Très faib.	0	Ass.faib.	0	Faible	0
C_2 SWAN ($v'-v''=0$)	0	0	Extrêmem^t faible	0	0	0
NH $^3\Pi - ^3\Sigma$ (0,0 ; 1,1)	Très faib.	0	Int.	Faible	Intense	Int.
CH $^2\Delta - ^2\Pi$ (0,0)	0	0	Faible	0	Moy.	Faible
O_2 (0,0 ; 1,0)	Faible	Faible	Int.	Int.	Int.	Int.
NO γ ($v'-v''$ de 0 à 5)	Moy.	0	Moy.	0	Moy.	0
NH_2 α	0	0	0	0	Ass.faib.	0

Les bandes de SWAN de C_2 plus faibles que celles du système violet de CN apparaissent dans le dard de la flamme sèche lorsque l'on utilise le bruleur décrit au chapitre II de la première partie, par contre leur intensité est forte dans le dard de la flamme de diffusion, que la flamme soit sèche, humide ou chargée d'acide acétique.

part, dans le dard, la bande α de NH_2.

Cette étude préliminaire a montré que les bandes émises par les radicaux libres présents dans la flamme ne doivent pas être beaucoup plus gênantes lorsque l'on emploie une solution acétique plutôt qu'une solution aqueuse. Aussi, en tenant compte de l'amélioration de la sensibilité constatée sur la raie de résonance du calcium, avons-nous choisi généralement la solution acétique dans nos recherches ultérieures.

Les courbes de la figure 44 représentent la variation relative de la densité optique de la raie λ = 4226,7 Å du calcium et celle de la bande λ = 3883 Å de CN en fonction de la distance comptée à partir de l'orifice du brûleur. Ces courbes se rapportent à une solution aqueuse.

Nous avons ensuite préparé une solution acétique de différentes terres rares :

Eu	:	430	mg par litre
Y	:	370	" " "
Yb	:	546	" " "
Gd	:	500	" " "
La	:	440	" " "

puis nous avons étudié en fonction de la distance la répartition de la densité optique des bandes suivantes : (figure 45)

CH	:	4312,5	Å
LaO	:	4448	"
YO	:	5972	"
GdO	:	4615,6	"
CN	:	4606	"

et des raies

Eu	:	4594	Å
Yb	:	3988	"

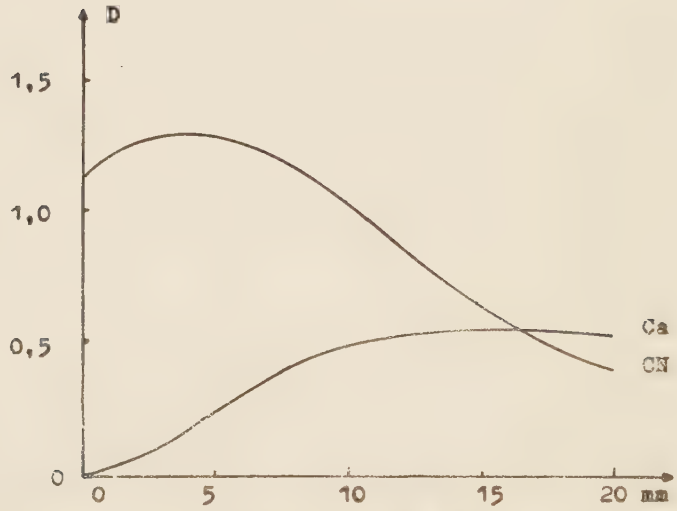


Figure 44 : Variation de la densité optique de la raie λ = 4226,7 Å du calcium et de la bande λ = 3883 Å de CN en fonction de la distance comptée à partir de l'orifice du brûleur.

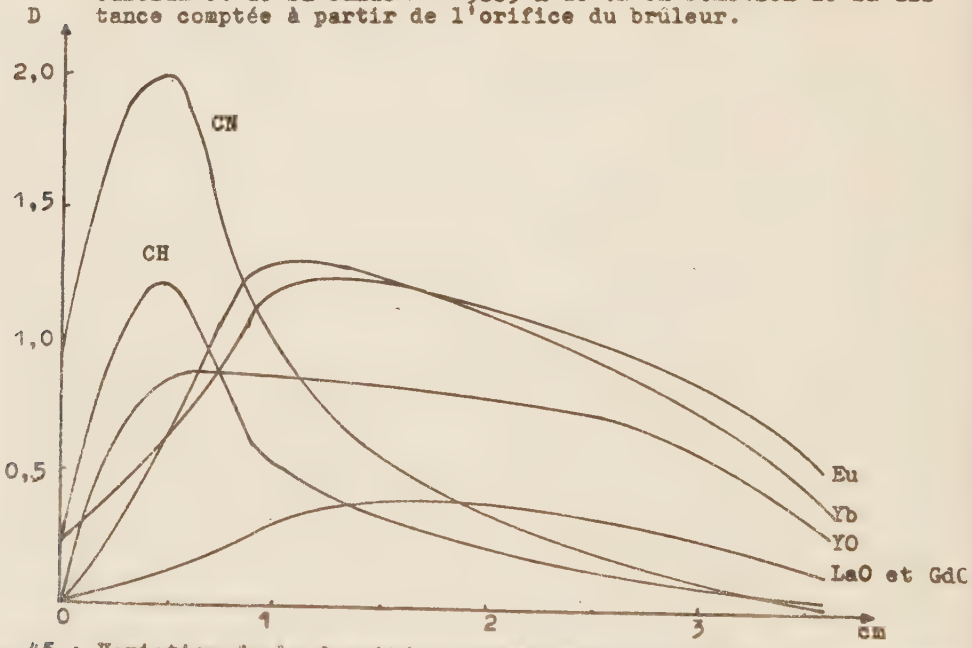


Figure 45 : Variation de la densité de raies et de bandes des terres rares et des bandes de CH et CN en fonction de la distance comptée à partir de l'orifice du brûleur.

Nous voyons que les conditions d'excitation varient avec la hauteur de la flamme, cette variation semble être liée directement au gradient de température, le maximum d'excitation se trouvant sensiblement au sommet du cône. Les courbes des différentes terres rares étudiées ont des allures voisines dans les différents cas. Les radicaux propres de la flamme émettent surtout dans le dard. Il semble donc que la région de la flamme la plus favorable pour les mesures spectrophotométriques soit située de 10 à 20 mm au-dessus du brûleur; cette région semble correspondre à la zone intercônale.

Les gaz dans la première couche du dard sont préchauffés par conduction thermique jusqu'à la température d'inflammation, puis la réaction a lieu avec émission de lumière (spectre des radicaux CN, CH...). Enfin, CO et N_2 se concentrent dans une zone intercônale de haute température, le maximum étant proche du sommet du dard, c'est dans cette région comprise entre 10 et 20 mm que l'excitation des élements est sensiblement constante. Ensuite, l'oxyde de carbone brûle par diffusion avec l'oxygène de l'air, la température s'abaisse et il en est de même de l'excitation des éléments introduits.

CHAPITRE V

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE QUELQUES TERRES RARES

Les éléments sur lesquels ont porté nos recherches sont les éléments des terres rares suivants : yttrium, gadolinium, europium, ytterbium (49) (50), lanthane et scandium.

Les limites de détection de ces différents éléments dans les flammes oxyacétylénique et oxhydrique ont été données respectivement par PINTA (51) et par GILBERT (14).Nous n'avons pas cherché à comparer dans notre travail la sensibilité des dosages de la flamme cyanogène-oxygène à celle des deux autres flammes car elle dépend des techniques d'enregistrement; nous avons plutôt voulu examiner dans quelles conditions peut être effectué le dosage de ces éléments au moyens de la flamme cyanogène-oxygène.

1°/ Dosage de l'Yttrium.

Les solutions analysées ont été obtenues par dissolution du chlorure d'yttrium dans l'acide acétique pur; les concentrations étaient comprises entre 10 et 10^3 ppm.

Suivant la classification donnée par JOHNSON et JOHNSON, le spectre de l'oxyde YO (52, 53) est constitué du système $A^2\Pi - X^2\Sigma$, situé dans l'orangé et le rouge, et du système bleu-vert $B^2\Sigma - X^2\Sigma$. Ils sont tous deux excités dans la flamme cyanogène-oxygène mais le premier, qui est le plus intense, a été seul utilisé pour les mesures. On a choisi les arêtes Q des bandes (0,0), λ = 5972,17 Å, (1,1) λ = 5987,72 Å, (2,2) λ = 6003,63 Å du premier sous-système $A^2\Pi - X^2\Sigma$, et l'arête Q de la bande (0,0), λ = 6132,13 Å du deuxième sous-sytème, car elles sont bien définies.

La présence de l'oxyde d'yttrium dans la flamme modifie l'émission propre de celle-ci. Ainsi, les bandes rouges de CN deviennent plus intenses et le systeme α de NH_2 est très nettement visible dans le bard, les mesures se font néanmoins sans difficulté aux concentrations indiquées.

On a reproduit sur la figure 46 les courbes représentant la variation de la densité optique des arêtes des quatre bandes utilisées en fonction du logarithme de la concentration. Les courbes sont presque rectilignes entre les limites de concentration de 10 et 400 ppm. Au delà, l'auto-absorption se manifeste de façon très marquée.

La reproductibilité des résultats n'est pas excellente surtout aux fortes concentrations. L'écart moyen sur la concentration a été déterminé à partir des mesures faites sur sept clichés; il est de l'ordre de 8 % pour les concentrations comprises entre 30 et 300 ppm. La cause principale des fluctuations observées semble être l'irrégularité des conditions d'introduction de la solution dans la flamme plutôt que l'instabilité de cette dernière. L'emploi d'un étalon interne lorsque cela est possible, doit donc améliorer notablement la précision.

2°/ <u>Dosage du Gadolinium</u>.

Les solutions sont préparées en dissolvant le nitrate de gadolinium dans l'acide acétique pur.

Le spectre de la molécule GdO comprend, d'après PICCARDI (54) dix systèmes de bandes, dont huit dans le domaine spectral 5600-6500 Å et deux entre 4450 et 5134 Å. Bien que les bandes les plus intenses appartiennent au premier groupe, nous avons choisi pour effectuer le dosage, la bande (0,0) de l'un des deux derniers systèmes. Cette bande de longueur d'onde λ = 4615,6 Å, est la plus forte dans cette région du spectre. On a pu ainsi appliquer la méthode de l'étalon interne; la bande λ = 4615,6 Å était com-

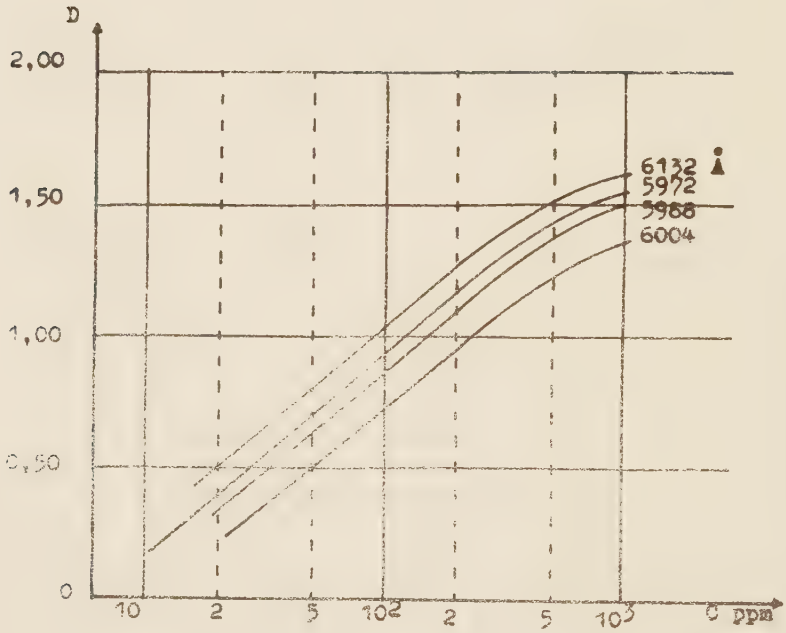


Figure 46 : Dosage de l'Yttrium

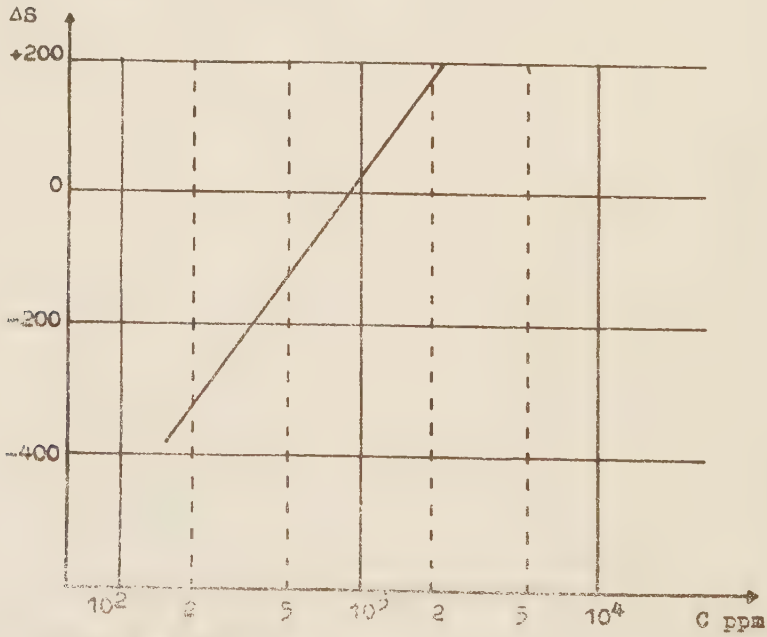


Figure 47 : Dosage du Gadolinium

parée à la raie λ = 4607,3 Å du strontium. La concentration de ce dernier élément dans les solutions étudiées avait été prise égale à 5 ppm. Sur la figure 47 on a représenté en coordonnées semi-logarithmiques les variations de Δ S avec la concentration.

La relation est linéaire entre 200 et 2000 ppm, aucune autoabsorption ne se manifeste donc dans ces limites de concentration. Les mesures ont été effectuées sur six spectrogrammes, et les écarts moyens sur les valeurs de Δ S et de la concentration sont reportés dans le tableau 34.

Tableau 34

Concentration ppm	$\overline{\Delta S}$	$\overline{\Delta S - \overline{\Delta S}}$	$\overline{\Delta C\ \%}$
1605	$+ 130.10^{-3}$	14.10^{-3}	2,7
537	$- 120.10^{-3}$	16.10^{-3}	3,1
214	$- 242.10^{-3}$	19.10^{-3}	3,7

Ces résultats montrent que la précision de la mesure est meilleure que dans le dosage par la méthode directe effectué sur l'yttrium.

3°/ Dosage de l'Europium.

La solution est préparée comme dans le cas précédent et l'on utilise ici encore le strontium comme étalon interne (concentrations du strontium 120 ppm et 12 ppm).

Le spectre comprend les bandes de EuO, dont les plus intenses sont situées dans le domaine 5900-7000 Å, ainsi que certaines raies de l'europium (55). Parmi ces dernières, les principales sont les suivantes : λ =4129,7 Å, 4205,0 Å, 4594,1 Å, 4627,5 Å et 4661,9 Å. On achoisi pour l'analyse la raie λ = 4594,1 dont la longueur d'onde est

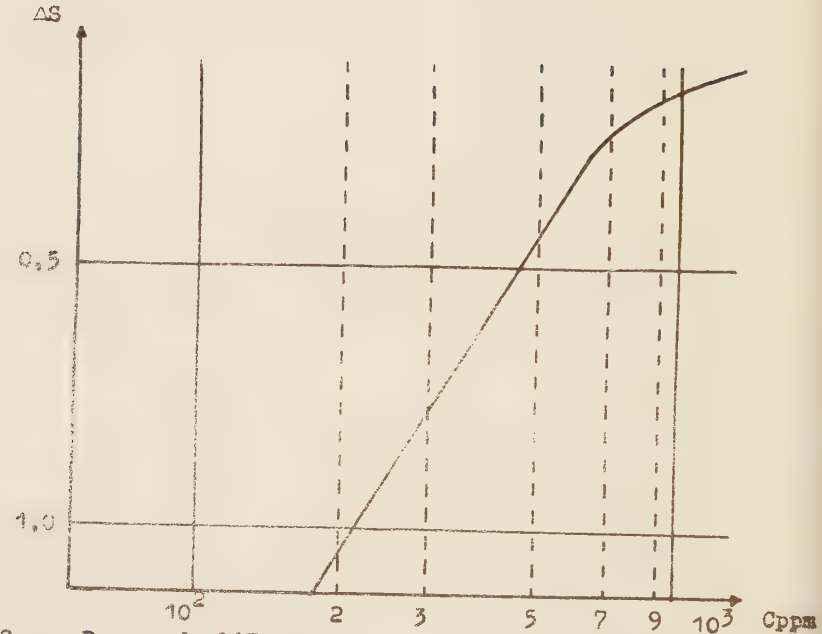


Figure 48 : Dosage de l'Europium

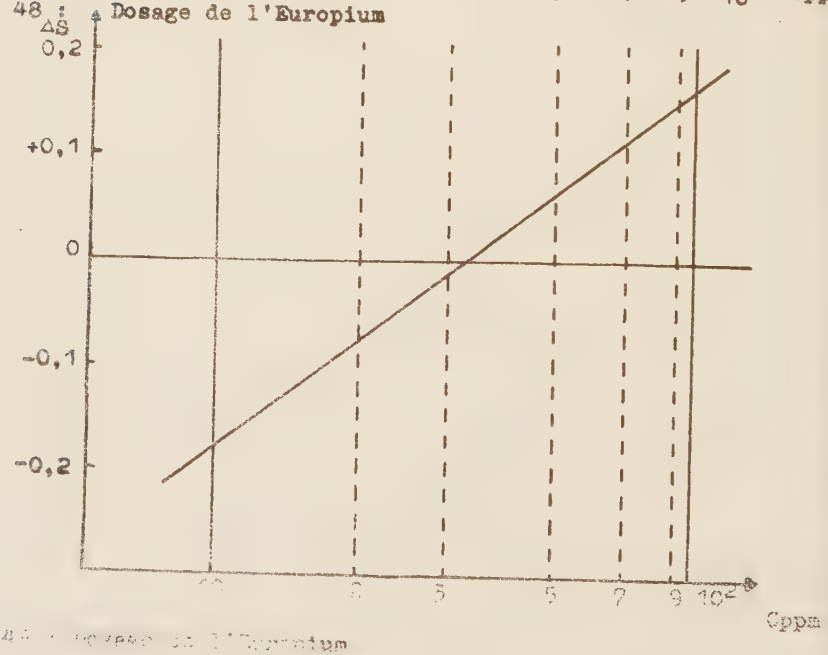


Figure 4[illegible] : [illegible] de l'Europium

très voisine de celle de la raie étalon λ = 4607,3 du strontium et dont le potentiel d'excitation ne diffère que très peu de celui de cette dernière raie (2,70 eV au lieu de 2,69 eV).

Les résultats des mesures sont représentés sur les courbes des figures 48 et 49; la première fait apparaître l'influence de l'autoabsorption pour les concentrations supérieures à 700 ppm. La précision est de 2 à 3 % dans le domaine de concentration 200-900 ppm.

4°/ Dosage de l'Ytterbium.

On a préparé à partir de l'oxyde Yb_2O_3 le nitrate d'ytterbium qui a été mis ensuite en solution acétique.

Dans le domaine spectral 5900-6500 Å, on observe les bandes de l'oxyde YbO, qui sont réparties entre 4700 Å et 5900 Å, ainsi que deux raies d'arc de l'ytterbium, la raie de résonance λ = 3988 Å dont le potentiel d'excitation est 3,08 eV, et la raie λ = 5556 Å (56). Comme cette dernière est superposée aux bandes de l'oxyde, on a préféré effectué les mesures sur la première et on a choisi comme étalon interne la raie λ = 4030,8 Å du manganèse, qui se trouve dans la même région spectrale et dont le potentiel d'excitation a pour valeur 3,10 eV. La concentration du manganèse a été prise égale à 108 ppm.

Les mesures ont porté sur cinq spectrogrammes et la valeur moyenne des résultats a été utilisée pour construire la courbe de la figure 50. On voit sur ce graphique que l'autoabsorption se manifeste de façon très marquée dès la concentration de 500 ppm. Le tableau 35 permet d'apprécier la reproductibilité des mesures; on constate que la précision peut être considérée comme satisfaisante pour les concentrations inférieures à 1000 ppm.

Tableau 35

Concentration	$\overline{\Delta S}$	$(\overline{\Delta S} - \sigma)$	$\overline{\Delta C}$%
1632	244.10^{-3}	$6,4.10^{-3}$	4,2
816	373.10^{-3}	$2,4.10^{-3}$	1,6
204	992.10^{-3}	$2,8.10^{-3}$	3,0

5°/ Dosage du Lanthane.

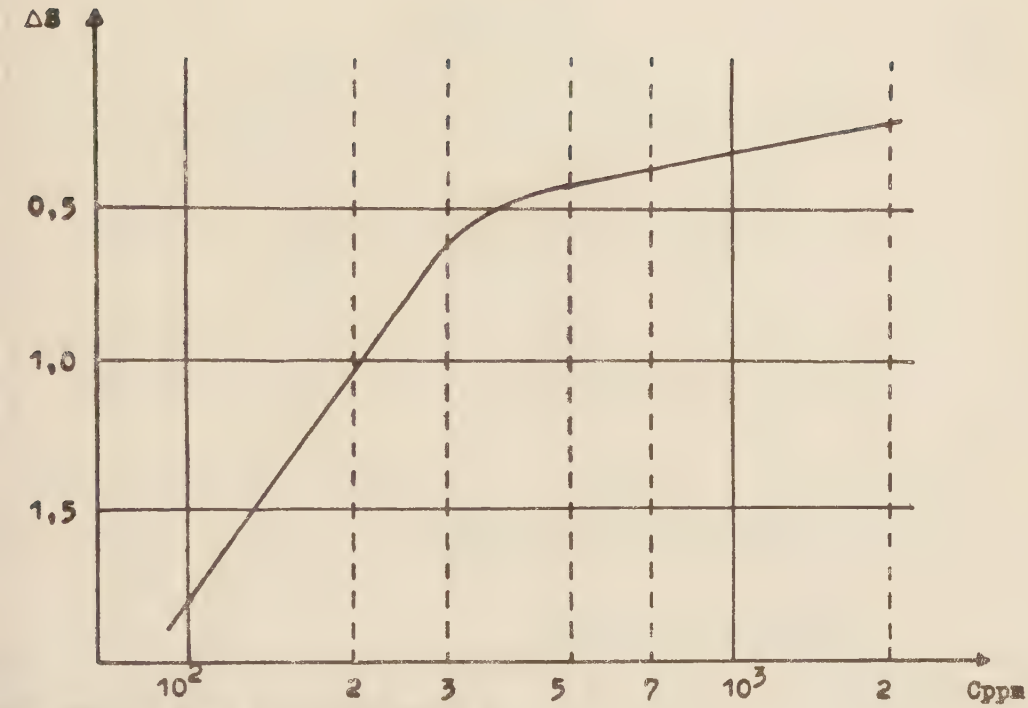
Le lanthane émet dans la flamme cyanogène-oxygène un spectre formé uniquement de bandes.

Cette émission semble avoir lieu plus haut dans le panache comme dans le cas du gadolinium, contrairement aux autres terres rares étudiées jusqu'ici (57).

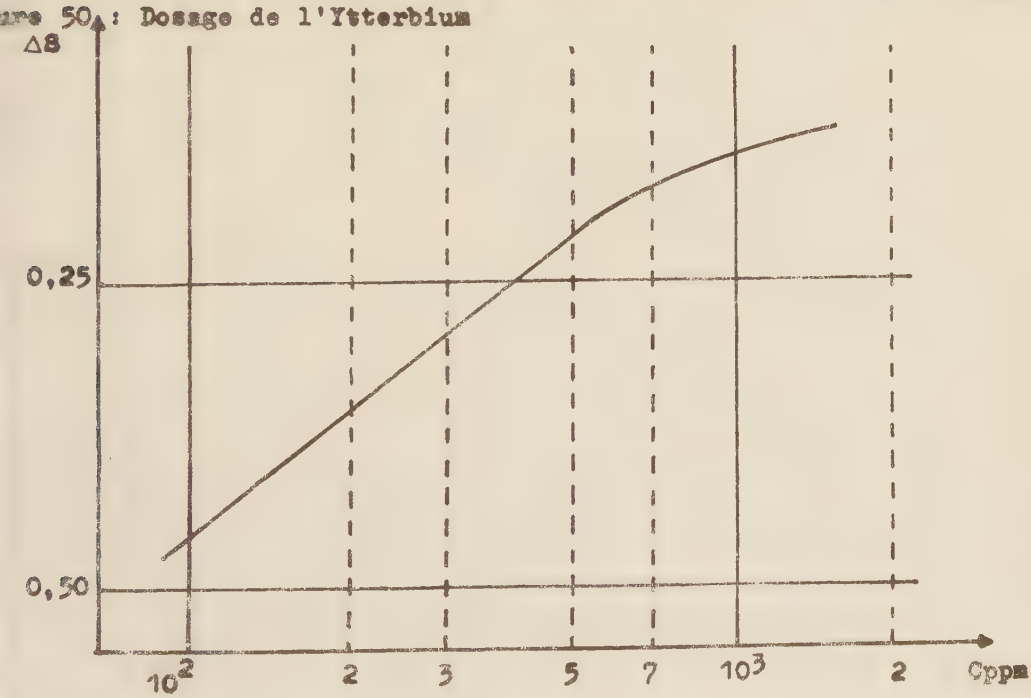
Nous avons tout d'abord utilisé une méthode directe en mesurant l'intensité de la bande $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ de LaO située à 5602,4 Å. Cette méthode est très peu précise et très peu utilisable. Pour des concentrations comprises entre 200 et 1500 ppm, la précision était de l'ordre de 20 %.

Par la suite, nous avons employé la méthode de l'étalon interne en choisissant la raie $\lambda = 5535$ Å du baryum. La concentration en élément Ba était de 80 ppm et les temps de pose de 5 minutes avec une fente de largeur 7/100 de mm. Les résultats sont alors meilleurs mais la précision ne peut cependant être regardée comme excellente.

Le tableau 36 rassemble les résultats obtenus avec une solution de nitrate de lanthane dans l'acide acétique.



ure 50 : Dosage de l'Ytterbium



gure 51 : Dosage du Lanthane

Tableau 36

Concentration	$\overline{\Delta S}$	$\overline{\Delta S - \Delta S}$	$\overline{\Delta C}$ %
1096	134.10^{-3}	$19,2.10^{-3}$	8
609	161 "	21,8 "	8,5
406	240 "	28,8 "	12
244	316 "	18,1 "	7
152	393 "	18,3 "	7

La figure 51 montre que l'absorption se manifeste à partir de 600 ppm.

6°/Dosage du Scandium.

L'oxyde de scandium est transformé en sulfate par action de l'acide sulfurique concentré; on dissout le sulfate dans un grand excès d'eau froide puis on précipite l'hydroxyde par l'ammoniaque, on filtre et on dissout sur filtre le précipité d'hydroxyde de scandium par de l'acide nitrique concentré; on étend alors avec de l'acide acétique.

Le spectre émis comprend les bandes de l'oxyde de scandium dont les plus intenses situées dans le domaine 5770-6530 Å sont dues à la transition $A^2\Pi - X^2\Sigma$. Un deuxième systeme $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ s'étend dans le domaine spectral 4500-5100 Å avec une bande plus intense à 4857,8 Å qui nous servira pour les mesures quantitatives (figure 52). On a choisi comme étalon interne le strontium à la concentration de 8,80 ppm. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 37 et représentés par la figure 52 montrant que l'absorption se manifeste à partir de 300 ppm.

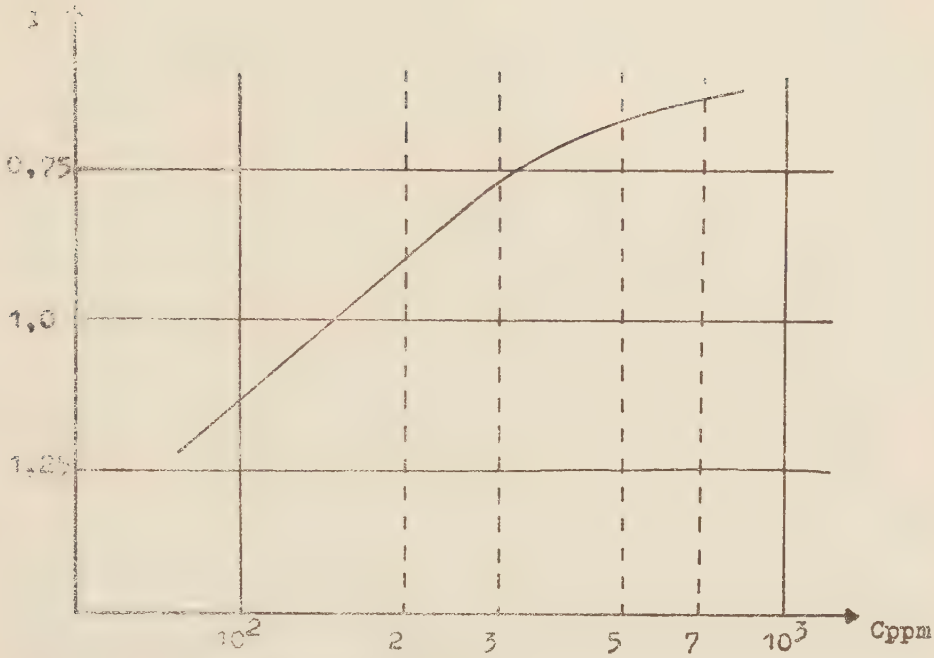


Figure 52 : Dosage du scandium.

Tableau 37

Cppm	$\overline{\Delta S}$	$\overline{\Delta S - \Delta S}$	$\overline{\Delta C}$ %
397	733.10^{-3}	35.10^{-3}	16
159	984.10^{-3}	32.10^{-3}	8

CHAPITRE VI

[illegible] DES MELANGES DES TERRES RARES

En règle générale, l'émission propre d'un élément excité dans une flamme est indépendante des autres éléments présents dans la solution introduite dans cette flamme. Il existe cependant trois cas particuliers où cette règle est contredite d'une façon certaine (58) : l'action du phosphate et de l'aluminium sur l'émission des alcalino-terreux et celle d'une grande quantité de NaCl, KCl, NaBr et NaF sur l'émission de faibles quantités de RbCl et CsCl.

D'autres interférences ont été notées par différents chercheurs, mais les résultats obtenus sont souvent contradictoires. De nombreux facteurs peuvent modifier l'intensité de l'émission et ces effets peuvent être confondus avec l'effet d'interférence proprement dit (59). On a tenté d'expliquer ces effets d'interférence mutuelle des cations de différentes manières.

1°/ Par formation d'un composé stable de liaison du type Al-Ca et Ca-P, ces composés n'ont cependant jamais été mis en évidence.

2°/ Par déplacement de l'équilibre d'ionisation (cet équilibre est régi par l'équation de SAHA) ce qui expliquerait l'augmentation observée par des chercheurs dans l'intensité des raies atomiques de certains composés alcalino-terreux lorsque l'on ajoute par exemple du rubidium alors que l'intensité des raies ioniques va au contraire en diminuant.

3°/ MARGOSHES et VALLEE notent par contre que l'introduction de cations étrangers n'a aucun effet sur l'intensité de l'émission des alcalino-terreux mesurée au-dessus du

fond continu, mais que les cations étrangers ne font que modifier ce fond continu (13).

Nous avons étudié certains mélanges de terres rares afin de déceler s'il se produisait des interférences gênantes.

Nous utilisons à cet effet, un mélange de deux terres rares avec un étalon interne, l'une des terres rares ayant une concentration fixe et l'autre une concentration variable.

Il est extrêmement difficile de circonscrire le problème d'une manière absolue, car l'étalon interne peut également être influencé par les variations de concentration de la terre rare. Cependant si l'on compare les valeurs absolues des densités optiques de la raie de l'étalon interne, on voit que les variations de cette densité optique d'un échantillon à l'autre sont de l'ordre de grandeur des variations observées pour les différentes poses faites avec un même échantillon. On peut donc négliger cette influence.

Deux séries de mesures ont été faites en utilisant le strontium comme étalon interne.

1°/ Nous avons étudié l'influence de quantités croissantes de gadolinium sur la raie 4594,1 Å de l'europium. La concentration en europium était de 80 ppm et celle du strontium de 85 ppm alors que les quantités de gadolinium étaient successivement 1040, 398 et 252 ppm. Les résultats sont résumés dans le tableau 38.

Tableau 38

C Gd	ΔS	$\overline{\Delta S}$	$\overline{\Delta S - \Delta S}$
1040	888, 880, 816, 840.10^{-3}	858.10^{-3}	26.10^{-3}
398	758.10^{-3}		
252	912, 896, 908, 816, 776.10^{-3}	841,6.10^{-3}	51,5.10^{-3}

On peut donc dire que dans nos conditions expérimentales, l'influence du gadolinium sur l'émission des raies de l'europium est négligeable et de l'ordre des erreurs expérimentales.

2°/ Nous avons d'autre part, voulu voir quelle était l'influence de l'yttrium sur la bande λ = 4615,6 Å du gadolinium en utilisant encore comme étalon interne de strontium.

La concentration en strontium est 42 ppm et celle du gadolinium de 946 ppm, la concentration en yttrium était respectivement 0 et 523 ppm. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 39.

Tableau 39

C.Y	ΔS	ΔS	$\overline{\Delta S - \Delta S}$
0	1038, 1092, 1067.10^{-3}	1065, 7.10^{-3}	18,4.10^{-3}
523	961, 1035, 1086.10^{-3}	1027,3.10^{-3}	44,2.10^{-3}

Ici encore, l'effet d'interférence des deux cations est inférieur aux erreurs d'expérience.

On peut donc déduire de ces résultats que s'il existe une interférence entre différentes terres rares, cette interférence doit être très faible, et elle n'est pas décelable dans nos conditions expérimentales, ce qui permet d'envisager comme possible les dosages des mélanges de terres rares par des méthodes spectrographiques.

CHAPITRE VII

ETUDE SPECTROSCOPIQUE D'UNE FLAMME GAINEE D'OXYGENE

Introduction.

Les travaux récents entrepris par les chercheurs des Etablissements BECKMAN ont été orientés notamment vers la construction d'un brûleur entouré par une gaine d'oxygène; ce brûleur présente selon les auteurs différents avantages (60) :

1/ Le brûleur peut brûler les hydrocarbures et le gaz de ville aussi bien que le cyanogène.

2/ Le spectre émis par les flammes usuelles est plus intense.

3/ Les flammes sont beaucoup plus stables que celles produites jusqu'ici.

4/ Certaines flammes non usuelles (spécialement les flammes oxy-acétyléniques riches) émettent un spectre non observable dans les flammes usuelles.

5/ Pour les flammes oxygène-hydrogène et oxygène-acétylène la sensibilité est multipliée de deux à dix fois lorsqu'on les entoure d'une gaine d'oxygène.

Appareillage.

Nous avons construit un brûleur formé de deux tubes concentriques. Le tube central constitué par un capillaire de 20 cm de long et de 1 mm de diamètre intérieur peut être réglé en hauteur au moyen d'un système écrou-contre-écrou et centré au moyen de trois vis . Nous envoyons dans ce capillaire le mélange stoechiométrique. Le tube extérieur a un diamètre de 5 mm et dans nos expériences nous utilisons des [illegible] à 2 mm environ au-dessous de l'orifice [illegible] [illegible] celui-ci de

l'oxygène.

Résultats expérimentaux.

1/ Flamme propane-oxygène.

$C_3H_8 + 7/2\ O_2 \rightleftharpoons 3\ CO + 4\ H_2O$. - Le débit en propane était de 3,6 litres/heure et le mélange avait la composition stoechiométrique.

a) Nous avons tout d'abord étudié les variations produites dans l'émission propre de la flamme.

L'émission du dard due à CH et C_2 n'est pas modifiée; par contre l'émission de OH qui se produit sur toute la hauteur de la flamme est fortement accrue et d'autre part, il se produit un fond continu beaucoup plus intense entre 3000 Å et 4700 Å environ lorsque la flamme est gainée d'oxygène.

b) Nous avons introduit dans le circuit de l'oxygène du mélange stoechiométrique un pulvérisateur électrolytique . Le premier essai a porté sur une solution de chlorure de calcium dans l'eau.

Le spectre est constitué par la raie de résonance du calcium à 4226,7 Å et par deux raies de l'atome une fois ionisé à 3933,7 Å et 3968,5 Å ainsi que par les bandes de CaO. On observe également deux raies du cuivre à 3247,5 et 3274,0 Å, cette impureté étant due à l'attaque des électrodes du pulvérisateur qui sont constituées de fils de cuivre. Nous avons opéré avec des temps d'exposition de 5, 10 et 20 secondes, mais la variation du fond continu étant importante, on a seulement pu déduire des clichés obtenus que l'intensité globale de l'émission est augmentée.

c) Nous avons alors modifié le dispositif d'observation afin de pouvoir faire facilement une correction de

fond continu.

L'image de la flamme est formée sur la fente d'entrée d'un monochromateur HILGER; l'intensité de la radiation est proportionnelle au courant débité par un photomultiplicateur placé derriere la fente de sortie du monochromateur et comme les intensités sont additives, la correction de fond continu est aisée.

Les premiers essais ont porté sur la raie 4226,7 Å du calcium et le doublet du sodium. L'intensité de l'émission est augmentée d'environ 60 % lorsque la flamme est entourée d'une gaine d'oxygène pour la raie du calcium et presque de 100 % pour le doublet du sodium.

La tête du brûleur est portée au blanc-brillant.

2/ Flamme cyanogène-oxygène.

Le dispositif expérimental utilisé était identique à celui décrit précédemment, seul le sommet du capillaire central était remplacé par un capillaire de platine en raison de la température élevée de la flamme.

L'intensité du spectre de CN est légèrement augmentée notamment sur une pose de 5 minutes; ainsi on n'observe la séquence 2,0 qu'avec une flamme gainée d'oxygène.

De même le système γ de NO est beaucoup plus intense ainsi que les spectres de NH et OH, ce qui semble conforme aux observations faites par GILBERT.

Nous pensions que les spectres de NH, OH et CH étaient dus à l'humidité de l'atmosphère. Les résultats ci-dessus montrent qu'il n'en est rien et que l'hydrogène provient d'impuretés (CH_2, CNH) contenues dans les gaz utilisés.

[illegible] rotation [illegible] thecnio-

métrique, nous avons fait 7 clichés différents; la température obtenue est 4350±100°K alors qu'elle était de 4250±50°K pour la flamme sans oxygène; il semble donc que l'on note une légère augmentation de température.

On observe de plus une très nette variation dans la vitesse de combustion du mélange, cette vitesse augmente lorsque l'on passe d'une atmosphère neutre (azote), à une atmosphere d'air, puis d'oxygène, ce qui peut s'expliquer par un phénomene de diffusion de l'atmosphère ambiante dans le mélange combustible à la hauteur du sommet du brûleur alors que les gaz ne sont pas encore entrés en réaction.

En résumé, on peut dire que l'adjonction d'un courant d'oxygène augmente très légèrement la température et d'une façon importante la stabilité de la flamme et l'émission UV de la flamme.

CHAPITRE VIII

REALISATION D'UN NOUVEAU BRULEUR DESTINE AUX APPLICATIONS SPECTROCHIMIQUES DE LA FLAMME CYANOGENE-OXYGENE

La mesure de la température de rotation du radical CN émis par la flamme cyanogène-oxygène nous a montré que la température de la flamme de diffusion du cyanogène dans l'oxygène était sensiblement égale à la température de la flamme du prémélange stoechiométrique (température moyenne de la flamme de diffusion 4400°K et température moyenne de la flamme du prémélange stoechiométrique 4250°K).

La flamme de diffusion est constituée par une flamme de cyanogène brûlant dans une gaine d'oxygène, (le brûleur est schématisé dans la figure 53). La température est indépendante du débit d'oxygène dans cette gaine.

Pour la flamme de prémélange on alimentait un capillaire de platine par un mélange de cyanogène et d'oxygène de composition stoechiométrique.

Cette constatation nous a conduit à imaginer un brûleur pour spectroscopie de flamme utilisant de faibles débits de cyanogène (6 litres-heure) et un débit plus important d'oxygène compatible avec une bonne pulvérisation, ce qui présente le double avantage d'économiser le cyanogène et d'éviter l'emploi d'un brûleur annulaire. Ce dernier est en revanche indispensable pour maintenir la flamme centrale dans le cas des forts débits qui sont nécessaires pour produire la pulvérisation, avec des brûleurs analogues à celui de FUWA, THIERS et VALLEE, car la vitesse de combustion du mélange cyanogène-oxygène est faible (178 cm par seconde alors qu'elle est de 800 cm-seconde

pour le mélange oxygène-acétylène.

Ces considérations nous ont conduit à réaliser le brûleur que nous allons décrire.

Description du brûleur et du pulvérisateur (figure 53).

Nous avons adopté un dispositif avec pulvérisation externe. Celui-ci comprend une tubulure effilée A par laquelle arrive l'oxygène qui crée une dépression au sommet de la tubulure B par laquelle pénetre la solution. Cette tubulure B est percée d'un trou C à sa base pour permettre le recyclage des solutions et elle est en relation avec un réservoir R contenant le liquide à analyser.

Ce pulvérisateur se termine par un rodage sphérique auquel on adjoint une tubulure en T. Une partie de l'oxygène entre dans le brûleur par la tubulure C, l'autre partie étant évacuée par le tube D dans lequel le liquide entrainé est condensé et peut être renvoyé dans le réservoir R.

Le brûleur lui-même est constitué par deux tubes cylindriques concentriques : un tube central terminé par un capillaire de platine de diamètre intérieur Ø = 5/10 mm dont la hauteur peut être réglée au moyen d'un système écrou-contre-écrou et centré au moyen de trois vis et un tube extérieur en acier inoxydable de 5 mm de diamètre intérieur surmonté d'une buse en laiton dont l'extrémité a un diamètre de 3 mm.

La flamme de diffusion a un aspect identique à la flamme de prémélange; elle est constituée d'un cône blanc violet très brillant et d'un panache blanchâtre

Résultats des mesures.

1°/ Si l'on utilise des solutions aqueuses l'eau semble être éjectée au contact de la flamme et l'excitation des

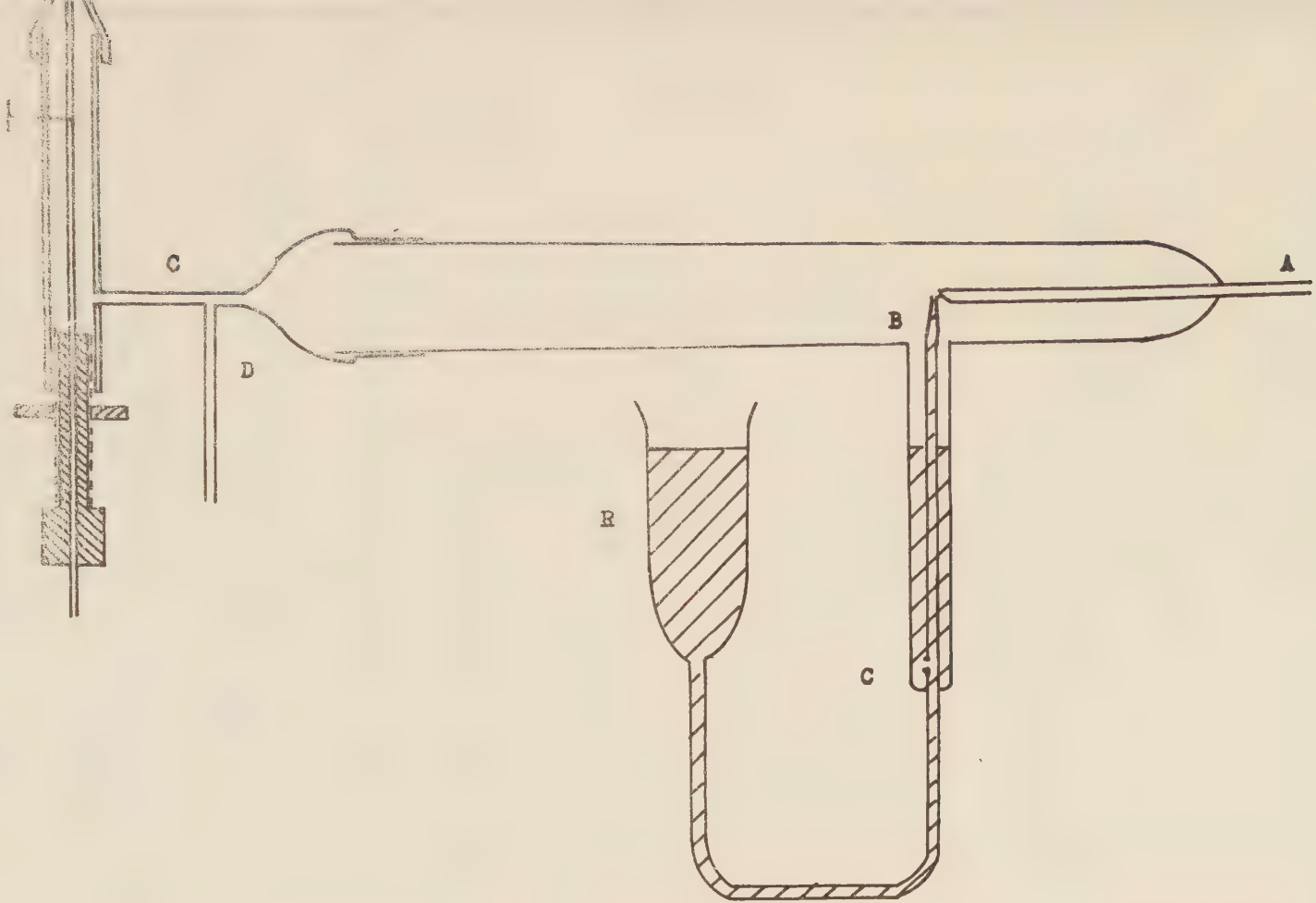


Figure 53 : Brûleur destiné aux applications spectrochimiques de la flamme cyanogène-oxygène.

éléments introduits ne se produit pas; au contraire avec les solutions acétiques, l'acide brûlant participe à la réaction et l'excitation a lieu aisément.

D'autre part, la quantité d'acide introduite est très faible car la température de la flamme n'est pas modifiée par celui-ci. Ce brûleur nous permet d'exciter des raies de haut potentiel d'excitation, par exemple pour le Calcium, le Fer et le Plomb, nous observons entre autres les raies :

	λ Å	E(eV)
Ca	4318,6	4,77
	4307,7	4,76
	4302,5	4,78
Fe	4071,7	4,65
	4063,6	4,61
	4202,0	4,44
Pb	4057,8	4,38

2°/ Nous avons repris au moyen de ce nouveau brûleur certains dosages de terres rares.

a/ Les premiers essais ont porté sur l'europium avec le strontium comme étalon interne (concentration du strontium 103 ppm).

Les résultats sont résumés dans le tableau 40 et sur le graphique de la figure 54.

Tableau 40

C ppm	ΔS	$\overline{\Delta S}$
1015	960, 880, 960.10^{-3}	920.10^{-3}
508	560, 540 "	550 "
254	-240, -180 "	-210 "
125	-800, -1040 "	-920 "

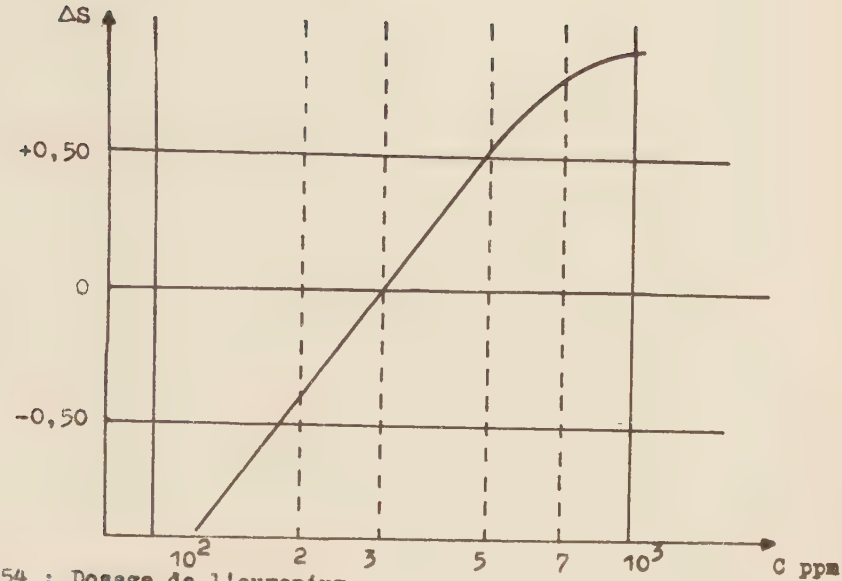


Figure 54 : Dosage de l'europium

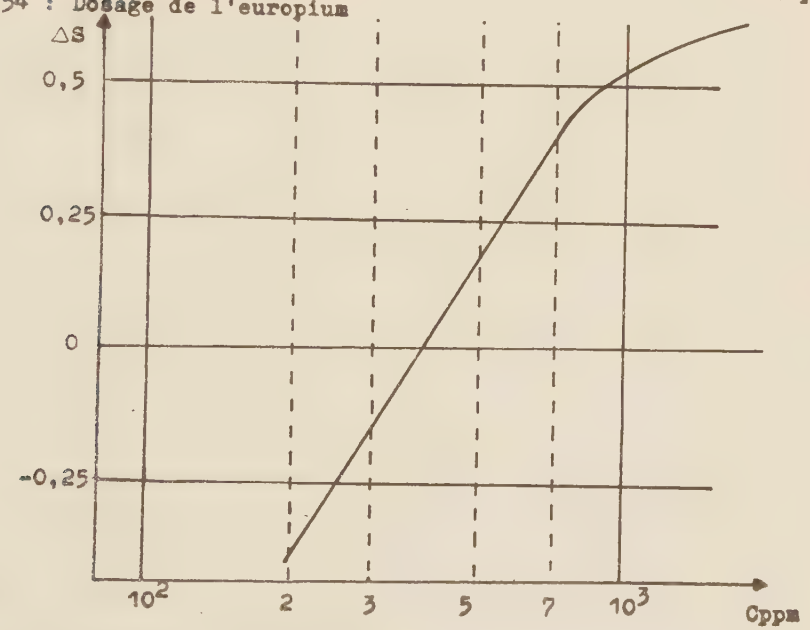


Figure 55 : Dosage de l'ytterbium

La précision dans la partie rectiligne de la courbe est environ 3 %.

b/ Avec l'ytterbium, nous avons employé comme étalon interne le manganese (concentration 87 ppm.). Le tableau 41 et la courbe 55 nous montrent que la précision est tres bonne, l'incertitude étant inférieure à 1 % pour les concentrations correspondant à la partie rectiligne de la courbe.

Tableau 41

Cppm	ΔS	$\overline{\Delta S}$	$\overline{\Delta S - \overline{\Delta S}}$
1612	600 10^{-3}	600.10^{-3}	
806	496, 504, 496 "	500 "	4.10^{-3}
403	-24, -24, -16, -32, -24 "	-24 "	5 "
201	-344, -360, -368 "	-360 "	8 "

c/ Dans le cas de la flamme de diffusion, les bandes des oxydes sont émises beaucoup plus difficilement que dans le cas de la flamme de prémélange et certaines bandes comme celles des oxydes de lanthane, d'europium, d'ytterbium et de baryum n'apparaissent pas. Par contre, nous observons dans la flamme de diffusion les bandes des oxydes de calcium et d'yttrium. Il semble donc que la condition favorable pour que le spectre de l'oxyde apparaisse, soit que les ions traversent la zone de réaction comme c'était le cas dans la flamme de prémélange. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons interverti les gaz. Le capillaire central du brûleur précédemment décrit est alimenté par l'oxygène qui traverse préalablement une cellule où a lieu une pulvérisation électrolytique par une décharge H.F.; le cyanogène arrive au contraire dans le tube latéral. Les bandes des oxydes apparaissent comme dans le cas de la flamme de prémélange.

On pourrait peut-être expliquer l'émission des bandes de l'oxyde de calcium et d'yttrium dans la flamme

de diffusion par le fait que ces ions plus légers que les autres diffusent plus facilement dans la flamme et atteignent en partie la zone de réaction.

Conclusion.

Ce brûleur avec pulvérisateur externe fournit d'excellents résultats pour les dosages spectrochimiques des éléments à partir de leurs spectres de raies, mais il est en général inutilisable lorsque l'émission est constituée uniquement par les bandes de l'oxyde. La conduite de ce brûleur est très simple; il est notamment inutile de contrôler les débits gazeux avec une grande précision.

CONCLUSION

Notre étude a porté sur la flamme cyanogène-oxygène, sa température et son application dans les dosages spectrochimiques de quelques terres rares.

Nous avons mesuré la température de rotation du radical CN pour des mélanges cyanogène-oxygène de composition variable; les températures ainsi déterminées sont en assez bon accord avec la température déduite des calculs thermo-chimiques.

Une étude théorique complète de la structure de rotation et de la répartition de l'intensité des raies des bandes 0,0 et 0,1 du système $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ de CN nous a montré dans quel domaine de température la précision des mesures restait acceptable.

Nous avons entrepris une étude théorique analogue pour la bande 0,0 du système $^3\Pi - {}^3\Sigma$ de NH, et pour la bande 0,0 du système $^3\Pi - {}^3\Pi$ de SWAN de C_2.

Les températures de rotation de CN, NH et C_2 sont voisines alors que la température de rotation de OH est très nettement inférieure; ceci s'explique par le fait que le spectre de OH est émis dans toute la flamme alors que l'émission des radicaux CN, NH et C_2 a lieu essentiellement dans le dard qui est la partie la plus chaude de la flamme. Le calcul montre que l'introduction d'eau ou d'acide acétique dans la flamme abaisse sa température; l'effet est beaucoup plus marqué pour l'eau que pour l'acide acétique puisque la différence de température est de 1000° environ pour la même quantité de liquide introduit (de 10 à 40 g. de solvant pour une molécule d'oxygène).

Nous avons déduit des résultats la valeur de la différence maximale théorique des intensités des raies

d'un élément que l'on peut espérer obtenir en remplaçant les solutions aqueuses par des solutions acétiques dans les applications spectrochimiques. Les résultats expérimentaux sont en accord satisfaisant avec l'augmentation prévue.

La flamme cyanogène-oxygène a été utilisée pour le dosage de différentes terres rares en solution acétique (yttrium, gadolinium, europium, ytterbium, lanthane, scandium). Pour la plupart de ces éléments, les mesures ont porté sur les bandes de l'oxyde et pour deux d'entre eux (europium, ytterbium), sur les raies de résonance.

Dans le domaine de concentration où l'autoabsorption ne se manifeste pas, la précision du dosage varie entre 3 et 12 % suivant les éléments étudiés, la méthode employée (méthode directe ou avec étalon interne) et les concentrations choisies.

L'étude de certains mélanges de terres rares nous a montré que l'interférence entre les différents éléments des terres rares est très faible et n'est pas décelable dans les cas que nous avons examinés.

La mesure de la température de rotation du radical CN dans la flamme de diffusion du cyanogène dans l'oxygene nous a conduit à construire un brûleur avec pulvérisateur externe qui fournit d'excellents résultats pour le dosage spectrochimique des éléments à partir de leur spectre de raies. La conduite de ce brûleur est très simple et sa consommation relativement faible.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. F. HERSCHELL
"Treatises of sound and light" in "Encyclopaedia Metropolitano", p. 438, paragraphs 520-524.

(2) G. KIRCHHOFF, P. BUNSEN
Ann. Physik. u. chem., 110, 1860, p. 161-189.

(3) J. JANSEN
C.R. 71, 1870, p. 626-629.

(4) P. CHALLION, H. PELLET, L. GRENIER
C.R. 76, 1873, p. 707-711.

(5) R. MAVRODINEANU
Colloquium Spectroscopicum Internationale, VIII, 1959, p. 15-29.

(6) M. R. BAKER, B.L. VALLEE
J. of the Optical Soc., 45, 1955, p. 773.

(7) G. G. LIEVING, J. DEWAR
Proc. Roy. Soc. 30, 1880, p. 152-62 et p. 494-509.
" " " 34, 1882, p. 418-29.

(8) A. SMITHELLS, H. INGLE
J. chem. Soc. (London), 61, 1892, p. 204-16

(9) A. SMITHELLS, F. DENT
J. chem. Soc. (London) 65, 1894, p. 603-10

(10) A. REISS
Z. physik. chem. 88, 1914, p. 513-568.

(11) G. PANNETIER
C.R. 229, 1949, p. 1214.
Rev. Inst. Fr. Pétrole, 4, n°8, 1949, p. 418-23.

C.R. 1948, p. 73
C.R. 225, 1947, p. 1300
Thèse Paris (1953).

(12) H. JAMES et P. LAFFITTE
C.R. 236, 1953, p. 811-813
C.R. 236, 1953, p. 1038-41
H. JAMES
Thèse Paris, 1955.

(13) B. L. VALLEE, BARTHOLOMAY
Anal. chem. 28, 1956, p. 1753
B. L. VALLEE, H. MARGOSHES
Anal. chem. 28, 1956, p. 175.
B.L. VALLEE, M. R. BAKER
Anal. chem. 27, 1955, p. 320
M. R. BAKER, K. FUWA, R. E. THIERS, B. L. VALLEE
J. Opt. Soc. Amer., 48, 1958, p. 576.
B.L. VALLEE
Proc. Colloq. Spectr. Inter. VI
Spectrochimica Acta 49, 1957.

(14) P. T. GILBERT
Analytical flame photometry, New Developments
Beckman, Inst. Inc. Fullerton (Calif.), n°227,
1959.

(15) C. NOIR, M. TCHENG-DATCHNANG
C.R. 187, 1928, p. 126-128.

(16) DU PONT DE NEMOURS
U.S.P., 2, 399, 361.

(17) N. THOMAS, A. G. GAYDON, L. BREWER
J. chem. Phys., 20, 1952, p. 369-74.

(18) R. H. WILSON
Observatory 73, 1953, p. 235-6.

(19) J. B. CONWAY, R. H. WILSON, A. V. GROSSE
J. Amer. chem. Soc. 75, 1959, p. 499.

(20) A. G. STRENG, A.V. GROSSE
J. Amer. chem. Soc. 79, 1957, p. 5583.

(21) J. B. CONWAY, A. V. GROSSE
J. Amer. chem. Soc. 80, 1958, p. 2972-6.

(22) B. LEWIS and G. von ELBE
Combustion, flames and explosions of gases.
Academic Press Inc. Publishers, N. Y. 1951.

(23) N. B. S. Circular C.461. Selected values of properties of hydrocarbons, Nov. 1947.

(24) G. HERZBERG
Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules
N. Y. Van NOSTRAND (1946).

(25) H. ZEISE
Z. Elektrochemie 39, 1933, p. 758-773
39, 1933, p. 895-909
40, 1934, p. 662-669
40, 1934, p. 885-890

(26) J. A. BEARDEN and J. S. THOMSEN
Supplemento al volume V, Serie X del Nuovo Cimento, n°2, 1er semestre 1957, p. 267-360.

(27) J. BERKOWITZ
J. chem. Phys., 36, (1962), p. 2533.

(28) R. FLORENT et S. LEACH
J. de Phys. et le Radium, n°7 - 8 - 9 (1954) p. 377.

(29) A. G. GAYDON
Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, London, Chapman and Hall, 1953.

(30) J. HIGUCHI
J. chem. Phys. n°8, 22 (1954), p. 1339.

(31) W. H. Mac LAIN and K. SCHELLER
J. chem. Phys. 24 (1956), p. 173.

(32) A. G. GAYDON and H. G. WOLFHARD
Flames, their structure, radiation and temperature.
Chapman and Hall, London, 1953.

(33) J. W. KNOWLTON and E. J. PROSEN
J. Research Nat. Bureau St. 46, (1951), p. 489.

(34) SPIER, SMIT
Physica 9 (1942), p. 597.

(35) WEINARD
A. d'Astrophysique 18 (1955), p. 334.

(36) G. HERZBERG
Molecular Spectra and Molecular Structure, p. 290.

(37) WAGER
Phys. Rev. 64 (1943), p. 18.

(38) R. C. JOHNSON
Phil. Trans. of the Royal Soc., vol. 226 A (1927),
p. 157-266.

(39) A. BUDO
Zs. f. Phys., 105 (1937), p. 573.

(40) A. A. WYLLER
Astrophysical journal, 125 (1957), p. 177.

(41) G. W. FUNKE
Zs. f. Phys. 96 (1935), p. 787.

(42) P. NOLAN et F. A. JENKINS
Phys. Rev. 50 (1936), p. 943.

(43) G. H. DIEKE et H. M. CROSSWHITE
The ultra-violet bands of OH, fundamental data
Bumblebee Series, report n° 87, (nov. 1948).

(44) A. M. BASS et H. P. BROIDA
A spectrophotometric Atlas of the $^2\Sigma^+ - {}^2\Pi$ transition of OH.
Nat. Bur. St. circular 541 (6 june 1953).

(45) M. R. BAKER and B. L. VALLEE
Anal. chem. 31 (1959), p. 2036.

(46) J. W. ROBINSON
Encyclopaedia of Spectroscopy by G. CLARK
Chapman and Hall, L.T.D., London (1960), p.337.

(47) W. GERLACH, E. SCHWEITZER
Die chemische Emission-Spektral-Analyse
Ed. Woss. Leipzig, (1930).

(48) K. FUWA, R. E. THIERS, B. L. VALLEE
Anal. chem. 31 (1959), p. 1419.

(49) J. JANIN et A. BOUVIER
Colloquium Spectroscopicum Internationale IX,
1961, p. 282.

(50) A. BOUVIER
Thèse de 3me Cycle, Lyon (1962).

(51) M. PINTA
Thèse Paris (1953).

(52) L. W. JOHNSON, R. C. JOHNSON
P.R.S. 133, (1931), p. 207.

(53) G. PICCARDI
Gazz. chim. Ital., 63 (1933), p. 127.

(54) G. PICCARDI
Gazz. chim. Ital., 63 (1933), p. 887.

(55) G. PICCARDI
Accad. dei Lincei 25 (1937), p. 730.

(56) A. GATTERER
Ric. Spettros. 1 (1942), p. 153.
A. GATTERER, G. PICCARDI, F. VINCENZI
Ric. Spettros. 1 (1942), p. 181.

(57) W.F. MEGGERS, J.A. WHEELER
J. Res. Nat. B. St. 6, (1931), p. 239.

(58) R. MAVRODINEANU et H. BOITEUX
L'analyse spectrale quantitative par la flamme.
Masson, Paris (1954), p. 95-96.

(59) W.H. FOSTER et D.N. HUME
Anal. chem. 31 (1959), p. 2033-2036.

(60) P. GILBERT
"The analyser" publié par le "Scientific and process instruments division of Beckman Instruments, Inc.," Vol. II, n°4 (1961).

(61) R.N. DIXON
Canad. J. of Physic, 37 (1959), p. 1171.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"APPLICATION DE LA SPECTROGRAPHIE DE MASSE A LA DETERMINATION DES CONSTANTES THERMOCHIMIQUES"

Vu
Les Membres du Jury,
MM. J. JANIN
R. GRANDMONTAGNE
J. ROBIN

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté
des Sciences,
J. BRACONNIER

Vu et approuvé le permis
d'imprimer.
LYON, le 10 juin 1963
Le Recteur,
Président du Conseil d'Université,
P. LOUIS